



TECHNISCHE UNIVERSITÄT  
CHEMNITZ

# Herstellung von Barrierefolien durch Kombination von Atmosphärendruck-CVD- und Sol-Gel-Verfahren oder Zwillingspolymerisation zur Generierung von anorganisch-organischen Hybridbeschichtungen

von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz  
genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Dipl.-Ing. Wolfgang Hering

geboren am 14.03.1984 in Jena

eingereicht am 01.03.2019

Gutachter: Prof. Dr. Stefan Spange  
Prof. Dr. Brigitte Voit

Tag der Verteidigung: 17.06.2019

# Bibliografische Beschreibung und Referat

Hering, Wolfgang

## **Herstellung von Barrierefolien durch Kombination von Atmosphärendruck-CVD- und Sol-Gel-Verfahren oder Zwillingspolymerisation zur Generierung von anorganisch-organischen Hybridbeschichtungen**

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften (teilweise Durchführung der Experimente bei INNOVENT e.V., Jena)

Dissertation 2019, 160 Seiten

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit bestand in der Entwicklung eines Schichtverbundes auf Polymerfolien mit hoher Barrierewirkung und optischer Transparenz. Dieser wurde über eine Kombination von verschiedenen Einzelschichten erzeugt, deren Abscheidung aus der Gasphase oder der Flüssigphase erfolgte. Die anorganischen Beschichtungen aus  $\text{SiO}_x$  wurden mittels Combustion Chemical Vapor Deposition (CCVD) abgeschieden. Diese lieferten einen hohen Beitrag zur Barrierewirkung, welche anhand der Sauerstoff- (OTR) sowie der Wasserdampftransmissionsrate (WVTR) bewertet wurde.

Zur Flexibilisierung des Schichtverbundes wurden anorganisch-organische Hybridschichten integriert, deren Erzeugung mittels Sol-Gel-Technologie (SG) erfolgte. Diese wirkten sich im Verbund positiv auf die optischen Eigenschaften des Substrates aus, welche über UV/VIS-Spektroskopie, Ellipsometrie sowie Messung des Haze-, Clarity- und Grauwertes erfasst wurden. Die Sperrwirkung der Schichten gegenüber den Testgasen konnte über eine Anpassung der Bestandteile im zugrundeliegenden Sol maßgeblich erhöht werden.

Als Alternative zu den SG-Beschichtungen wurden Zwischenschichten untersucht, deren Generierung über eine Zwillingspolymerisationsreaktion (ZP) erfolgte. Die Einbringung von Epoxiden ermöglichte in Verbindung mit einem funktionalen Zwillingsmonomer eine Kombination der ZP mit einer Polyaddition. Mit den ebenso aus der Flüssigphase applizierten Beschichtungen ließ sich jedoch keine signifikante Barrierewirkung erreichen. Allerdings zeichneten sich diese Schichten durch eine hohe optische Güte aus, weshalb diese ebenfalls in Mehrlagensysteme integriert wurden.

Zum Aufbau der Kombinationsschichten dienten drei bzw. fünf Einzelschichten. Ein Dreischichtsystem bestand hierbei aus zwei CCVD-Schichten (Anfangs- und Deckschicht) sowie einer Zwischenschicht. Um ein Fünfschichtsystem zu generieren wurde eines aus drei Einzelbeschichtungen um zwei weitere ergänzt, wodurch sich eine Anordnung aus abwechselnden CCVD- und SG- bzw. ZP-Schichten ergab. Sämtliche Verbundschichten sowie Einzelkomponenten des Systems wurden zudem bezüglich deren Struktur (Profilometrie, AFM und REM) sowie Schichtzusammensetzung (Festkörper-NMR, FT-IR und XPS) untersucht.

*Stichworte: Barrierewirkung, Gasphasenabscheidung, Sol-Gel-Technologie, Zwillingspolymerisation, Hybridmaterialien, Beschichtung, Epoxide, OTR, WVTR, Festkörper-NMR, XPS*

# Inhaltsverzeichnis

Liste der Abkürzungen und Symbole

## 1 Einführung

1.1 Motivation .....	1
1.2 Zielsetzung der Arbeit .....	2
1.2.1 Aufbau des Schichtsystems .....	2
1.2.2 Verfahrenstechnische Aspekte .....	4
1.2.3 Konkrete Zielstellung .....	5

## 2 Theoretische Betrachtungen

2.1 Grundlagen zur Permeation .....	6
2.1.1 Permeation durch Polymere .....	6
2.1.2 Permeationsverhalten bei anorganischer Beschichtung .....	8
2.1.3 Barrierewirkung bei Schichtkombinationen .....	11
2.2 Beschichtungsmethoden .....	12
2.2.1 Flammenpyrolyse (CCVD von Combustion Chemical Vapour Deposition) .....	12
2.2.2 Sol-Gel-Technologie .....	14
2.2.3 Zwillingspolymerisation .....	17
2.3 Ausgewählte optische Eigenschaften von Beschichtungen .....	18
2.3.1 Reflexionsverhalten infolge einer Beschichtung .....	18
2.3.2 Optische Güte von transparenten Materialien .....	19

## 3 Stand der Technik

3.1 Barriereigenschaften von Polymeren .....	21
3.2 Barrierschichten auf Polymerfolien .....	23
3.2.1 Überblick zu PVD-Beschichtungen mit Barrierewirkung .....	23
3.2.2 Transparente Barrierschichten mittels CVD .....	24
3.2.3 Wirkung von Kombinationsschichten .....	26
3.3 Übersicht zu den verwendeten Beschichtungsmethoden .....	29
3.3.1 Möglichkeiten des CCVD-Verfahrens .....	29
3.3.2 Sol-Gel-Barrierschichten .....	31
3.3.3 Hybridmaterialien mittels Zwillingspolymerisation .....	35

## 4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Eigenschaften von CCVD-Einzelschichten .....	39
4.1.1 Übersicht zu Permeationsraten der Pyrosil®-Schichten .....	39
4.1.2 Weitere anwendungsrelevante Schichteigenschaften .....	42
4.2 Einfachbeschichtungen mittels Sol-Gel-Technologie .....	45
4.2.1 Sole auf Si-Basis .....	46
4.2.2 Al- und Ti-haltige Sole .....	49
4.2.3 Modifikation von Si6 .....	50
4.3 Nutzung der Zwillingspolymerisation für Beschichtungen .....	61
4.3.1 Molekulare Strukturbildung .....	62
4.3.2 Beschichtungsprozess und Eigenschaften der ZP-Schichten .....	64
4.3.3 Morphologie der Beschichtungen .....	66
4.4 Einbringung von Hectorit in Einzelschichten .....	70
4.4.1 Integration von Hectorit in eine Sol-Gel-Schicht mit Barrierewirkung .....	71
4.4.2 Struktur der hybriden Sol-Gel-Schicht mit Hectorit .....	72
4.4.3 Einbettung des Schichtsilikates in weitere Beschichtungssysteme .....	74
4.4.4 Optische Eigenschaften von Schichten mit Hectorit .....	75
4.5 Optimierung des Vernetzungs- bzw. Trocknungsprozesses .....	76
4.5.1 Vernetzung von Sol-Gel-Schichten .....	77
4.5.2 Trocknung von Sol-Gel-Schichten .....	79
4.5.3 Bewertung des Effektes der Behandlung .....	80
4.6 Kombinationsschichten .....	80
4.6.1 Zusammenfassung zu den Ausgangsschichten .....	81
4.6.2 Barrierewirkung der Kombinationsschichten .....	82
4.6.3 Optische Güte der Kombinationsschichten .....	84
4.6.4 Struktur und Zusammensetzung der Verbundschichten .....	87
4.6.5 Überblick zu anwendungsrelevanten Kennwerten der Mehrlagenaufbauten ...	90
4.6.6 Abgleich zu literaturbekannten und kommerziellen Systemen .....	92

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Einsetzbarkeit der entwickelten Verbundschichten .....	95
5.2 Beitrag der Einzelschichten zur Barrierewirkung und Transparenz .....	96
5.3 Ausblick .....	98



## 6 Experimenteller Teil

6.1 Substratmaterial .....	99
6.2 Herstellung der Beschichtungslösungen .....	99
6.2.1 Precursoren für die CCVD-Technik .....	100
6.2.2 Sol-Synthese .....	100
6.2.3 Komponenten für die Zwillingspolymerisation .....	104
6.2.4 Integration von Hectorit .....	105
6.3 Parameter bei der Schichtaufbringung .....	106
6.3.1 CCVD (Pyrosil®-Technik) .....	106
6.3.2 Applikation und Weiterbehandlung der Sol-Gel-Schichten .....	107
6.3.3 Erzeugung der ZP-Schichten .....	108
6.4 Charakterisierung der Beschichtungen .....	110
6.4.1 Permeationskennwerte .....	110
6.4.2 Optische Parameter .....	113
6.4.3 Schichtdicke .....	114
6.4.4 Haftfestigkeit .....	115
6.4.5 Bildgebende Verfahren .....	116
6.4.6 Zusammensetzung und Struktur .....	118

Anhang: Übersicht zur statistischen Versuchsplanung (DoE)

Literaturverzeichnis

Danksagung

Eigenständigkeitserklärung

Lebenslauf

Publikationen, Poster, Vorträge

## Abkürzungen

A	anorganische Komponente
AB	anorganische Basisschicht
ABO	Aluminum-tri-sec-butoxid
AD	Atmosphärendruck
AFM	Atomic Force Microscope (Rasterkraftmikroskop)
Al	Aluminium
Al(OR) <sub>3</sub>	Aluminiumalkoxid, mit R - Alkyl-Rest
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminium(III)-oxid
ALD	Atomic Layer Deposition (Atomlagenabscheidung)
AlO <sub>x</sub>	Aluminiumoxid nicht stöchiometrischer Zusammensetzung, mit $0 < x < 1,5$
AMEO	(3-Aminopropyl)triethoxysilan
AMMO	(3-Aminopropyl)trimethoxysilan
APCVD	Atmosphärendruckabscheidung (von engl.: atmospheric pressure CVD)
APSI	2-(3-Amino- <i>n</i> -propyl)-2-methyl-4 <i>H</i> -1,3,2-benzodioxasilin
BADGE	Bisphenol-A-diglycidylether
BO	biaxial gereckt (von engl.: biaxially oriented)
BOPP	biaxial orientiertes Polypropylen
BuAc	Butylacetat
C	organische Komponente
CCVD	Combustion Chemical Vapor Deposition (Flammenpyrolyse)
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cobalt(II,III)-oxid
CuO	Kupfer(II)-oxid
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (von engl.: Chemical Vapor Deposition)
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DoE	statistische Versuchsplanung (DoE von engl.: Design of Experiments)
E	Epoxid
EAA	Ethylacetoacetat
EBE	Elektronenstrahlverdampfen (von engl. electron beam evaporation)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy)
EtAc	Ethylacetat
EV	thermisches Verdampfen (von engl. evaporation)
EVA	Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot
GLYMO	(3-Glycidylloxypropyl)trimethoxysilan
H <sub>2</sub> O	Wasser
HDPE	Polyethylen hoher Dichte (von engl. high density polyethylene)
HMSO	Hexamethyldisiloxan
HZ	hybridpolymere Zwischenschicht
ILM	Ideales-Laminat-Modell

IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (von engl.: International Union of Pure and Applied Chemistry), welche u. a. Empfehlungen zur Nomenklatur verfasst
KZ	Koordinationszahl
LPCVD	Niederdruckabscheidung (von engl.: low pressure CVD)
M	metallisches Zentralatom, bspw. Si, Ti, Zr oder Al
MeAc	Methylacetat
MeCN	Acetonitril
MOCVD	metallorganische CVD
MoO <sub>3</sub>	Molybdän(VI)-oxid
MO <sub>x</sub>	Metalloxid
MS	Magnetron-Sputtern
-NH <sub>2</sub>	Amino-Gruppe
NMR	Kernresonanzspektroskopie (von engl.: Nuclear Magnetic Resonance)
NP	Nanopartikel
N <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen, mit $0 < x < 1$ und $1 < y < 3$
NTC	Heißleiter (abgeleitet von engl.: Negative Temperature Coefficient)
O	gereckt (von engl.: oriented)
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
OLED	organische Leuchtdiode (von engl.: organic light emitting diode)
OP	Sauerstoffpermeabilität (von engl.: Oxygen Permeability)
OPV	organische Dünnschichtphotovoltaik
ORMOCER®	Markenbezeichnung der Fraunhofer-Gesellschaft e.V. (von engl. ORganically MOdified CERamics)
OTR	Oxygen Transmission Rate (Sauerstofftransmissionsrate)
PA	Polyamid
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PECVD	plasmaunterstützte Abscheidung (von engl. plasma enhanced CVD)
PEN	Polyethylennaphthalat
PET	Polyethylenterephthalat
PGMEA	Propylenglycol-monomethyletheracetat
PHA	Polyhydroxyalkanoat
PI	Polyimid
PLA	Polylactid
pp	plasmapolymer
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung (von engl.: Physical Vapor Deposition)
PVDC	Polyvinylidenchlorid-Copolymer
Pyrosil® (Py)	Markenbezeichnung von INNOVENT e.V. (von pyrolytisches Silizium)
R	organischer Rest, vorwiegend Alky-Gruppe
R <sub>1</sub> bzw. R'	Alkyl-Rest
R <sub>2</sub> bzw. R''	organische Gruppe

Ra	mittlere Rauheit (Index a von arithmetisch)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RH	relative Feuchte (von engl.: relative humidity)
RzR	Rolle-zu-Rolle
SBSI	2,2'-Spirobi[benzo-4 <i>H</i> -1,3,2-dioxasilin]
SG	Sol-Gel
Si	Silizium
SiN <sub>x</sub>	Siliziumnitrid nicht stöchiometrischer Zusammensetzung, mit $0 < x < 4/3$
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid
SiO <sub>x</sub>	Siliziumoxid nicht stöchiometrischer Zusammensetzung, mit $0 < x < 2$
SiO <sub>x</sub> C <sub>y</sub>	Siliziumoxycarbid, mit $0 < x < 2$ und $0 < y < 1$
SiO <sub>x</sub> C <sub>y</sub> H <sub>z</sub>	siliziumorganische Verbindung, mit $0 < x < 2$ , $0 < y < 1$ und $0 < z < 3$
SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	Siliziumoxinitrid, mit $0 < x < 2$ und $0 < y < 4/3$
TEA	Triethanolamin
TEOS	Tetraethoxysilan
THF	Tetrahydrofuran
Ti	Titan
Ti(OR) <sub>4</sub>	Titanalkoxid, mit R - Alkyl-Rest
TiO <sub>2</sub>	Titan(IV)-oxid
TMOS	Tetramethoxysilan
VTMS	Vinyltrimethylsilan
WO <sub>3</sub>	Wolfram(VI)-oxid
WVP	Wasserdampfpermeabilität (von engl.: Water Vapor Permeability)
WVTR	Water Vapor Transmission Rate (Wasserdampftransmissionsrate)
X	hydrolysierbare Gruppe
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (von engl. X-ray photoelectron spectroscopy)
Y	Funktionalität
ZM	Zwillingmonomer
ZnSn <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Zink-Zinnoxid, mit $0 < x < 1$ und $0 < y < 2$
ZP	Zwillingspolymerisation
Zr(OR) <sub>4</sub>	Zirkoniumalkoxid, mit R - Alkyl-Rest
ZrO <sub>2</sub>	Zirkonium(IV)-oxid

## Formelzeichen

$A_D$	Defektfläche
$A_{ges}$	gesamte Messfläche
$A_{un}$	unbeschichtete Fläche
BIF	Barrier Improvement Factor (Barriereverbesserungsfaktor)
$BIF_{100}$	Barrier Improvement Factor normiert auf 100 $\mu m$ Materialdicke
$BIF_{ges}$	Verbesserungsfaktor eines Verbundsystems
C	Wert für die Tiefenschärfe (von engl.: Clarity)
CA	Kontaktwinkel (von engl. Contact Angle)
D	Diffusionskoeffizient
d	Materialdicke
$d_{550nm}$	optimale Schichtdicke bei einer Wellenlänge von 550 nm
$D_{BS}$	Abstand zwischen Brenner und Substrat
$d_D$	Defektdurchmesser
$d_{ges}$	Gesamtdicke
$d_k$	kritische Substratdicke
$d_P$	Dicke des Polymeres
$d_S$	Dicke der Beschichtung
$d_{Sub}$	Substratdicke
f	Wertigkeit der Funktionalität
$F_D$	Defekthäufigkeit (von engl.: frequency)
$F_G$	Gasfluss
$F_L$	Luftfluss
$F_P$	Precursorfluss
H	Trübungswert (von engl.: Haze)
$\varphi$	relative Feuchte
k	Ordnung, mit $k = 1, 3, 5, \dots$
L	Defektabstand
$\lambda_0$	betrachtete Wellenlänge
$n_0$	Brechungsindex des Umgebungsmediums
$n_1$	idealer Brechungsindex der Schicht
$n_2$	Brechungsindex des Substrates
$N_{DL}$	Durchlaufzahl
$n_S(550 \text{ nm})$	komplexer Brechungsindex einer Schicht bei 550 nm Wellenlänge
$\varnothing$	Durchmesser
P	Permeationskoeffizient
$p_1$	eingestellter Wasserdampfpartialdruck in Messzelle 1
$p_2$	Wasserdampfpartialdruck in Messzelle 2
$P_{ges}$	Permeationskoeffizient eines Verbundsystems
$p_S$	Sättigungsdampfdruck von Wasserdampf bei der vorliegenden Messtemperatur
$P_{Sub}$	Permeationskoeffizient des Substrates
R	Reflexionsgrad
$r_0$	mittlerer Defektradius

$r_1 \dots n$	reflektierte Teilstrahlen 1. bis n. Ordnung
RT	Raumtemperatur
S	Löslichkeitskoeffizient
T(550 nm)	optische Transmission bei einer Wellenlänge von 550 nm
$T_B$	Siedetemperatur (Index B von engl.: Boiling Point)
$T_d$	diffuse Transmission
$t_D$	Durchbruchzeit
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$T_k$	kritische Temperatur
$T_P$	Probentemperatur
TR	Transmissionsrate
$TR_0$	Transmissionsrate des unbeschichteten Substrates
$TR_1$	Transmissionsrate des Substrates mit Schicht 1
$TR_{1,100}$	auf 100 $\mu\text{m}$ normierte Durchlässigkeit des Substrates
$TR_{100}$	Transmissionsrate normiert auf eine Materialdicke von 100 $\mu\text{m}$
$TR_{2,100}$	normierte Durchlässigkeit des Substrates mit Hybridschicht
$TR_{aS,100}$	normierte Durchlässigkeit des Substrates mit anorganischer Schicht
$TR_{\text{ges}}$	Transmissionsrate eines Verbundsystems
$T_S$	Substrattemperatur
$T_T$	Trocknungstemperatur
$t_W$	Wartezeit
$v_S$	Vorschubgeschwindigkeit
wt%	Gewichtsprozent (von engl.: weight percent)

# 1 Einführung

## 1.1 Motivation

Der Verpackungssektor nimmt eine Sonderstellung bei der Produktfertigung ein, da sämtliche Güter zwischengelagert sowie transportiert werden müssen. Dafür ist meistens ein entsprechender Schutz erforderlich, wodurch die Verpackung einen wesentlichen Bestandteil in nahezu jeder Prozesskette darstellt. Die Anwendungsgebiete reichen hierbei von einer simplen Frischhaltefolie über Isolations-systeme bis hin zur Erhaltung der Funktionalität von anspruchsvollen Bauteilen.

Hinsichtlich des Produktschutzes vor Einflüssen aus der Umgebung sind die Barriereereigenschaften der Verpackungsmaterialien entscheidende Faktoren. Diese geben die Haltbarkeit und die Qualität der verpackten Güter und somit letztendlich auch deren Verwendbarkeit vor. In Abbildung 1.1 sind die aktuell zugänglichen Barrierebereiche für die Sauerstofftransmissionsrate (OTR von engl.: Oxygen Transmission Rate) sowie für die Wasserdampftransmissionsrate (WVTR von engl.: Water Vapour Transmission Rate) den Anforderungen von ausgewählten Anwendungsgebieten gegenübergestellt.

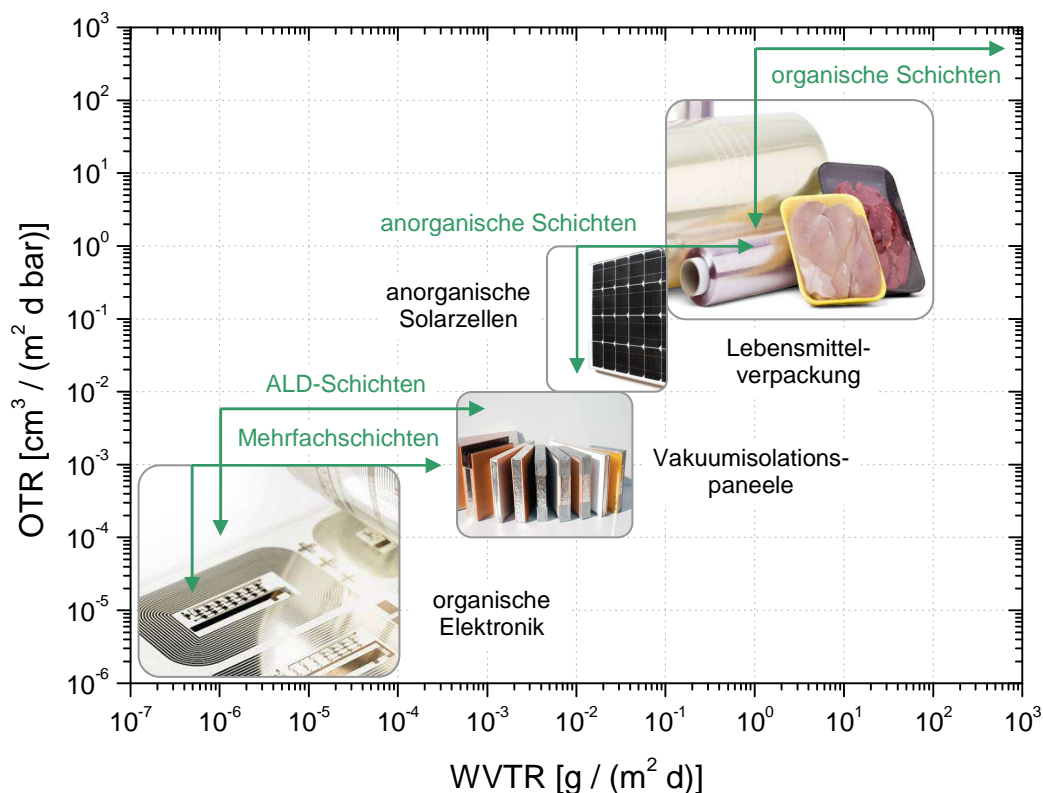


Abb. 1.1: Anforderungen an Barrierewerte von ausgewählten Anwendungsfeldern in Relation zu den durch Beschichtungen abgedeckten Bereichen (ALD – Atomic Layer Deposition) [1-4]

Bei Lebensmittelverpackungen bspw. ist eine Sperrwirkung gegenüber Licht, Gas oder Wasserdampf relevant, um das Füllgut vor Verderb oder unerwünschten sensorischen Änderungen zu schützen. Für

technische Anwendungen (z. B. Photovoltaik und organische Elektronik) müssen hingegen wesentlich höhere Standards eingehalten werden, damit die empfindliche Elektronik vor korrosiver Degradation bewahrt werden kann.

Die Ansprüche an Verpackungssysteme und somit auch an die Barrierschichten nehmen enorm zu. Bei Lebensmittelverpackungen werden mittlerweile Folien als semipermeable Membranen eingesetzt oder Einlagen beigelegt, die mit dem Füllgut in Wechselwirkung treten können und hierdurch bspw. den Sauerstoff- und Aromatransfer aktiv regeln. Des Weiteren wird eine Integration von zusätzlichen Funktionen angestrebt (smart packaging), z. B. Diagnostik- und Indikatorfunktionen zur Überwachung des Zustandes des Füllgutes oder Informations- und Marketingfunktionen [1].

In der Konkurrenzsituation zwischen anorganischer und organischer Technik sowie Elektronik stellt der Schutz der anfälligen Leiterbahnen und Baugruppen aktuell die Haupthürde für den Markteintritt vieler Produkte dar (z. B. organische Feldeffekttransistoren, Leuchtdioden sowie Solarzellen) [2-4]. Durch die hohen Anforderungen an Transparenz sowie mechanische und chemische Beständigkeit erlangen die Barriersysteme eine ähnliche Komplexität wie die Bauteile selbst.

## **1.2 Zielsetzung der Arbeit**

Die Zielstellung der vorliegenden Dissertation gliedert sich in zwei Hauptaspekte. Zunächst steht die Entwicklung eines Schichtsystems mit Barriereigenschaften auf flexiblen Substraten im Vordergrund. Des Weiteren soll sich dieses über einen industrietauglichen Prozess unter Atmosphärendruck (AD) aufbringen lassen, der potentiell auch von Rolle-zu-Rolle (RzR) erfolgen kann.

Hierzu sollen neuartige Kombinationen von verschiedenen Werkstoffklassen und Verfahren untersucht werden, die diverse Vorgaben erfüllen (z. B. möglichst geringe OTR und WVTR, hohe Transparenz sowie mechanische und chemische Beständigkeit) und dabei den Stand der Technik übertreffen. Dies beinhaltet ebenso die Einhaltung von Standards, z. B. bezüglich Sterilisierbarkeit (Heißdampf) sowie Pasteurisierbarkeit (Lebensmitteltauglichkeit), die von dem jeweils angestrebten Anwendungsbereich abhängen (z. B. Verpackung von Lebensmitteln oder medizinischen Geräten). Nachfolgend soll daher auf den geplanten Aufbau des Verbundsystems sowie bestimmte verfahrensspezifische Möglichkeiten näher eingegangen werden.

### **1.2.1 Aufbau des Schichtsystems**

Die Substratfolie soll über mehrere Einzelschichten funktionalisiert werden, um synergetische Effekte nutzen zu können. Der prinzipielle Aufbau eines derartigen Mehrschichtsystems ist in Abbildung 1.2 anhand eines Dreischicht-Systems gezeigt (geplant ist eine alternierende Abfolge von spröden und flexiblen Einzelschichten).



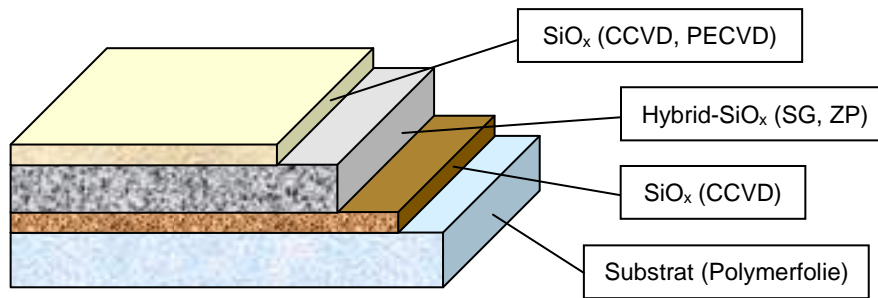


Abb. 1.2: Schematische Darstellung eines möglichen Aufbaus aus drei Einzelschichten

Gemäß den noch folgenden Ausführungen sollte sich mit Beschichtungen, welche mittels Combustion Chemical Vapor Deposition (CCVD) erzeugt werden, gleichermaßen eine Haftvermittlung zu Folgeschichten (z. B. eine Sol-Gel- oder Zwillingspolymerschicht) [5] und eine Barrierewirkung gegenüber Gasen generieren lassen. Diese Beschichtungen wurden bislang jedoch nicht bezüglich minimaler WVTR optimiert, was im Rahmen der Arbeit erfolgen soll.

Des Weiteren könnten sich die transmissionserhöhenden Eigenschaften der Beschichtung positiv auf die Transparenz des Schichtverbundes auswirken. Allerdings verhalten sich CCVD-Beschichtungen relativ spröde, wodurch lediglich enorm dünne Schichten aufgebracht werden können, ohne dass die internen Spannungen zur Rissbildung führen. Darüber hinaus erhöht sich die Porosität in der Schicht verfahrensbedingt mit zunehmender Dicke und die thermische Belastung des Substrates steigt an.

Die Gesamtschichtdicke der CCVD-Schichten sollte sich durch den Einbau von flexiblen Zwischenschichten erhöhen lassen, damit die Durchlässigkeit der Folien gegenüber Gasen (insbesondere auch Wasserdampf) minimiert werden kann. Die Zwischenschichten sollten idealerweise ebenfalls über eine Sperrwirkung verfügen und die Transparenz des Verbundes zumindest nicht erheblich senken.

Hierzu eignen sich potentiell Sol-Gel-Schichten (SG), deren Flexibilität sich über die Einbringung von organischen Netzwerkbildnern einstellen lässt. Diese anorganisch-organischen Hybridschichten sind jedoch aufgrund des entweichenden Lösungsmittels während der Aushärtung relativ porös und folglich im Vergleich zu anorganischen Schichten wenig gashemmend. Eine Erhöhung der Barrierewirkung ist allerdings über die Integration von anorganischen Netzwerkbildnern möglich, die zu einer Zunahme der Netzwerkichte führen (z. B. aluminiumhaltige Komponenten) [6].

Die Einbettung von nanoskaligen Füllstoffen (z. B. Nanopartikel oder Schichtsilikate) kann ebenso eine Senkung der Gasdurchlässigkeit bewirken [7]. Darüber hinaus lassen sich die mechanischen und die thermischen Eigenschaften der Schichten begünstigen. Auch zusätzliche organische Bestandteile (z. B. Epoxide) können zur Erhöhung der Gesamtvernetzungsichte beitragen.

Ebenfalls sehr interessant in diesem Zusammenhang sind Hybridmaterialien, die mittels Zwillingspolymerisation (ZP) herstellbar sind. Mit diesen Verbindungen sollten sich, analog zur SG-Technologie, anorganisch-organische Hybridschichten auf Si-Basis aus der Flüssigphase generieren lassen. Hierfür müssen jedoch, im Gegensatz zur SG-Technik, keine niedermolekularen Verbindungen (wie Wasser) in den Beschichtungsstoff eingebracht werden. Dadurch kann auf eine anschließende Entfernung derartiger Rückstände verzichtet werden. Dennoch ist eine Vortrocknung des Nassfilmes (Entfernung

des Lösungsmittels) unerlässlich, da andernfalls eine Weiterverarbeitung der beschichteten Substrate nicht sinnvoll möglich wäre.

Weiterhin ist eine Katalyse der Polymerisation erforderlich, um den Vorgang zu beschleunigen. Dies kann über die Zugabe von Säuren oder Basen und über eine thermische Aktivierung erfolgen. Mittels thermischer Behandlung lassen sich ebenfalls die Lösungsmittel aus den Beschichtungen entfernen, weshalb sich diese Methode vordergründig anbietet.

Durch die Kombination von CCVD- mit SG- bzw. ZP-Verfahren sollte sich ein stabileres, glatteres, defektfreieres sowie kompakteres Verbundsystem, im Vergleich zu den Einzelschichten, entwickeln lassen. Die makroskopischen Defekte in den anorganischen CCVD-Schichten müssten durch einen Auftrag aus der Flüssigphase kompensierbar sein. Zudem wird über die Abstimmung der chemischen Komponenten aufeinander die Ausbildung einer Grenzfläche mit hoher Barrierewirkung angestrebt.

Als Abschluss- bzw. Deckschicht wäre erneut eine CCVD- oder eine PECVD-Beschichtung (Plasma enhanced CVD) denkbar. Dies hängt wiederum von den Anforderungen ab, die sich aus der geplanten Anwendung ergeben. Beide Verfahren sind hinsichtlich der Funktionalisierungsmöglichkeiten flexibel, wobei mittels PECVD theoretisch auch Nitrid- bzw. Oxynitridschichten darstellbar sind [8]. Allerdings bietet sich für großflächige Beschichtungen eher die CCVD-Technik an.

### 1.2.2 Verfahrenstechnische Aspekte

Mittels CCVD lässt sich temperaturempfindliche Rollenware (z. B. Polymerfolien, Textilien und Papier) beschichten sowie funktionalisieren, obwohl eine heiße Brennerflamme auf diese einwirkt. Dabei kann die Prozessführung von RzR erfolgen, was eine großflächige Beschichtung mit hohem Durchsatz gestattet. Dies macht das Verfahren wirtschaftlich interessant und in bestehende Fertigungsprozesse integrierbar. Im Technikum der Forschungseinrichtung INNOVENT befindet sich eine dafür ausgelegte Pilotanlage, deren Aufbau in Abbildung 1.3 dargestellt ist.



Abb. 1.3: Pilotanlage zur CCVD-Beschichtung von Rollenware (links) und vergrößerter Ausschnitt der Transportrolle mit Brenneranordnung (rechts)

Der Auftrag einer SG-Schicht kann nasschemisch über Tauchen, Rakeln oder Düsenbeschichtung (z. B. Schlitz- oder Sprühdüsen) erfolgen. Für eine großflächige Aufbringung der Sole eignet sich jedoch lediglich die Düsenbeschichtung, welche bei INNOVENT im Technikum ebenfalls an einer

diesbezüglichen Pilotanlage von Rolle-zu-Rolle möglich ist. Der schematische Aufbau dieser Anlage ist in Abbildung 1.4 ist veranschaulicht.

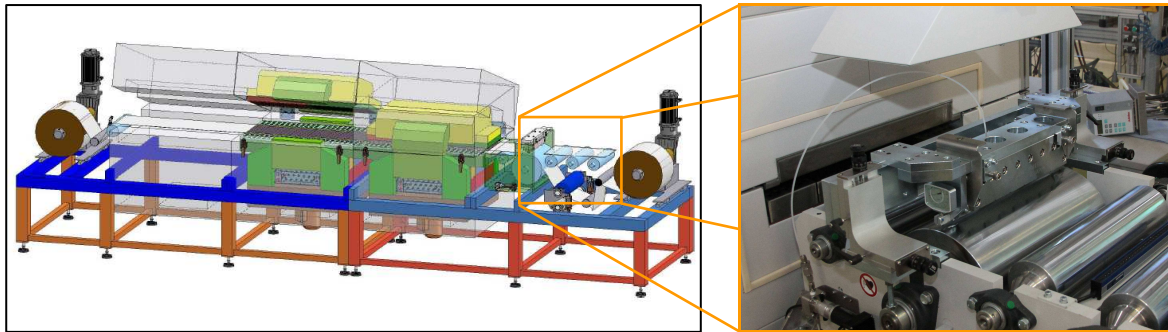


Abb. 1.4: Pilotanlage für die Sol-Gel-Beschichtung (links) und vergrößerter Ausschnitt der Auftragseinheit mit eingebauter Schlitzdüse (rechts)

Für die Applikation der Schichten kann wahlweise eine Schlitzdüse oder ein Array von Sprühdüsen herangezogen werden. Prinzipiell sollte die Erzeugung von Zwillingsspolymerschichten ebenfalls auf nasschemischem Wege erfolgen können. Dann wäre eine Aufbringung analog zu den SG-Schichten naheliegend. Dies muss jedoch zuvor innerhalb der laufenden Untersuchungen abgeklärt werden. Eine Kombination der Beschichtungsmethoden lässt sich über einen Rollentransfer erreichen und ist somit diskontinuierlich möglich. Aufgrund der erheblich unterschiedlichen Prozessgeschwindigkeiten wurde von einer Zusammenführung der Anlagen in Reihe abgesehen. Die vorgestellten Verfahren erfüllen dementsprechend sämtliche der gestellten Anforderungen an kombinierbare Applizierbarkeit sowie Industrietauglichkeit.

### 1.2.3 Konkrete Zielstellung

Gemäß den vorherigen Ausführungen ist ein Schichtverbund zu erzeugen, der sowohl funktional als auch wirtschaftlich lukrativ aufgebracht werden kann. Hierbei sind verschiedene Aspekte, wie bspw. Substratbelastung und Wechselwirkungen zwischen den Beschichtungsstoffen sowie -verfahren, zu berücksichtigen. Zusammenfassend sollen folgende Ziele umgesetzt werden:

- Mehrschichtsystem mit möglichst hoher Barrierewirkung und Transparenz
- Erzeugung vollständig unter AD und Möglichkeit für RzR (hohe Wirtschaftlichkeit)
- Anorganische CCVD-Schichten hinsichtlich WVTR optimieren
- Flexible SG-Zwischenschichten, die ebenfalls eine Barrierewirkung aufweisen
- Testung von ZP-Schichten als Alternative zu SG

Die entwickelten Verbundschichten werden zudem bezüglich Oberflächenbeschaffenheit, Struktur und Zusammensetzung untersucht, um eine Korrelation zu deren Barrierewirkung sowie zu den optischen Eigenschaften herzustellen.

## 2 Theoretische Betrachtungen

### 2.1 Grundlagen zur Permeation

#### 2.1.1 Permeation durch Polymere

Mit dem Begriff *Permeation* wird definitionsgemäß ein Vorgang beschrieben, bei dem eine Substanz (Permeent) ein Material aufgrund eines Potentialgradienten durchdringt (Lösungs-Diffusions-Modell) [9-11]. Der Prozess gliedert sich in drei bzw. vier Teilschritte (Adsorption und Absorption werden tlw. unter dem Begriff Sorption zusammengefasst) [12-14]. In Abbildung 2.1 ist der Mechanismus der Teilchenwanderung schematisch mit vier Zwischenstufen veranschaulicht.

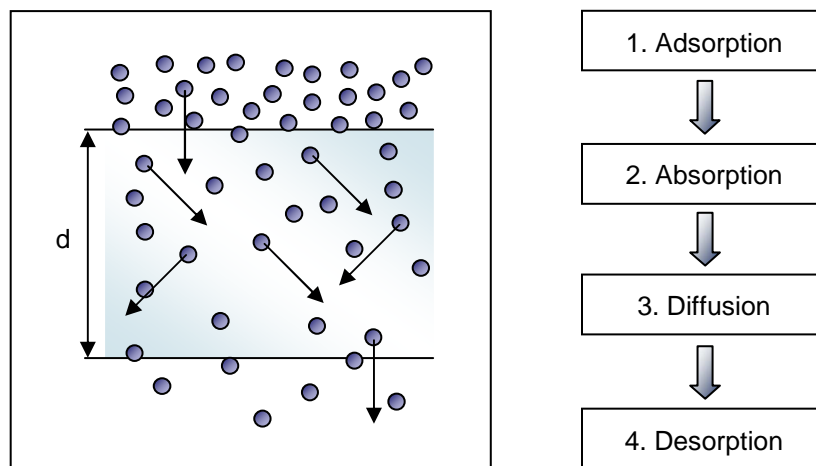


Abb. 2.1: Ablauf der Partikeldurchdringung einer Polymerfolie über vier Teilschritte

Zunächst erfolgt die Anlagerung des Permeenten an der Oberfläche (*Adsorption*), in die dieser anschließend eindringt (*Absorption*). Dann wandert die permeierende Substanz durch das Substrat hindurch (*Diffusion*) und löst sich von der Rückseite ab (*Desorption*).

Da die physikalisch-chemischen Grundprinzipien der Permeation im Zusammenhang mit Polymeren bereits hinreichend in der Fachliteratur beschrieben sind [9-16], soll nachfolgend lediglich auf einige Aspekte der mathematischen Beschreibung des Prozesses ausführlicher eingegangen werden. Eine Quantifizierung der Durchlässigkeit erfolgt dabei über den Permeationskoeffizienten  $P$ :

$$P = S \cdot D \quad (2.1)$$

wobei  $S$  – Löslichkeitskoeffizient und  $D$  – Diffusionskoeffizient.

Diese Gleichung ist allerdings nur gültig, wenn keine Wechselwirkungen zwischen dem Permeent und dem Polymer stattfinden und die Koeffizienten  $S$  sowie  $D$  zeitlich konstant und richtungsunabhängig sind. Die prozessbestimmenden Schritte bestehen demzufolge in der Aufnahme des Permeenten und

dessen Diffusion im Festkörper. Eine Senkung der Koeffizienten ist folglich anzustreben, wenn eine Erhöhung der Barrierewirkung erreicht werden soll.

Beide Koeffizienten hängen maßgeblich von der Beschaffenheit des Polymers (z. B. Kristallinität, Molekülorientierung, Dichte, molare Masse und Additive) sowie der des Permeenten ab (z. B. Größe, Form, Polarität und Kondensationsvermögen). Zudem beeinflussen die Umgebungstemperatur sowie die Druckverhältnisse den Permeationskoeffizienten. Diese Faktoren sind jedoch aufgrund der Anwendung meist vorgegeben und bekannt bzw. bestimmbar.

Als Modell-Permeenten dienen vorrangig Sauerstoff und Wasserdampf, da sich deren permeationsrelevante Eigenschaften erheblich unterscheiden. Sauerstoff ist im Vergleich zu Wasserdampf größer (gaskinetischer Moleküldurchmesser von  $O_2 = 0,35 \text{ nm}$  und von  $H_2O\text{-Dampf} = 0,26 \text{ nm}$ ), unpolar sowie nichtkondensierbar [17,18]. Daher fällt der Löslichkeitskoeffizient von  $O_2$  in unpolaren, hydrophoben Kunststoffen, z. B. Polyethylen (PE) und Polycarbonat (PC), höher aus als in polaren Polymeren, z. B. Polyethylenterephthalat (PET) und Polyvinylchlorid (PVC). Außerdem liegt dieser bei kondensierbaren Gasen (wie  $H_2O\text{-Dampf}$  und  $CO_2$ ) tendenziell über dem von nichtkondensierbaren [19,20].

Der Koeffizient  $S$  lässt sich für bestimmte Permeenten folglich primär über die Polarität der Oberfläche regeln, die durch Modifikation des Polymers oder dessen Beschichtung beeinflusst werden kann. Der Absorptionsprozess verläuft bei Polymeren allerdings vergleichsweise schnell, wodurch mit diesen Maßnahmen lediglich eine kurzzeitige Steigerung der Barrierewirkung erzielt werden kann [15,21].

Eine längerfristige Möglichkeit zur Senkung der Durchlässigkeit besteht in der Verringerung des Diffusionskoeffizienten. Diese kann ebenfalls durch eine entsprechende Anpassung des Kunststoffes oder die Aufbringung einer Beschichtung erfolgen. Hierdurch lässt sich die effektive Dichte erhöhen (z. B. Senkung von Porosität und Defektgröße) [10-12] oder eine Verlängerung des Diffusionsweges (z. B. Einbringung von Füllstoffen) erreichen (vgl. tortuous path theory) [22-24]. Die zugegebenen Füllstoffe können dabei zusätzlich über permeentenbindende Eigenschaften verfügen (s. Scavenger) [25,26], um deren Sperrwirkung nochmals zu steigern.

Da der Diffusionskoeffizient maßgeblich von der Molekülgröße abhängt, ist dieser für  $O_2$  niedriger als für  $H_2O\text{-Dampf}$ . Demzufolge stellt die Erzeugung einer Barrierewirkung gegenüber Wasserdampf eine größere Herausforderung dar als die gegenüber Sauerstoff. Aufgrund der vergleichsweise höheren Konzentrationen und Reaktionsgeschwindigkeiten ist eine Sperrwirkung gegenüber  $O_2$  jedoch oftmals anwendungsrelevanter als gegenüber  $H_2O\text{-Dampf}$ .

In der technischen Praxis wird meist die Transmissionsrate  $TR$  einer vorgegebenen Substanz durch das Polymer erfasst. Diese lässt sich bei bekannter Materialdicke normieren (z. B. auf  $100 \mu\text{m}$ ), wodurch ein Vergleich zwischen unterschiedlich dicken Folien erfolgen kann:

$$TR = \frac{P}{d} \rightarrow TR_{100} = TR \cdot \frac{d}{100 \mu\text{m}} \quad (2.2)$$

mit  $P$  – Permeationskoeffizient und  $d$  – Dicke des Polymers in  $\mu\text{m}$ .

Eine Bewertung der Barrierewirkung erfolgt somit in den nachfolgenden Kapiteln vorwiegend anhand der Sauerstofftransmissionsrate (OTR) und der Wasserdampftransmissionsrate (WVTR).

Die *Migration* beschreibt einen Spezialfall der Diffusion, der sich vordergründig auf Übergänge von Verpackungskomponenten (z. B. Kunststoffadditive, wie Weichmacher und Stabilisatoren) in Füllgüter bezieht [27,28]. Der umgekehrte Fall für den Transport von Komponenten aus dem Füllgut (z. B. Aroma- oder Wirkstoffe) ist ebenso eingeschlossen. Diese Vorgänge treten insbesondere bei flüssigen Füllgütern auf, wobei der Prozess physikalisch betrachtet auch die Absorption des Transportstoffes an der Grenzfläche zwischen Verpackung und Füllgut beinhaltet.

### 2.1.2 Permeationsverhalten bei anorganischer Beschichtung

Die Permeation durch dünne Schichten lässt sich im Gegensatz zu der in homogenen Polymeren nicht zufriedenstellend anhand des Lösungs-Diffusions-Modells beschreiben. Dieser Prozess ist wesentlich komplexer und setzt sich aus mehreren, z. T. konkurrierenden Vorgängen zusammen [16,27], die in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt sind.

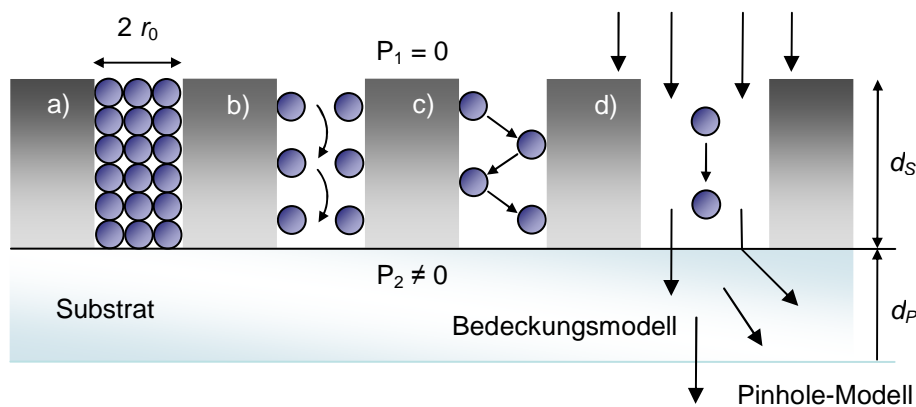


Abb. 2.2: Permeation durch defektbehaftete dünne Schichten gemäß a) Kapillarkondensation, b) Grenzflächendiffusion, c) Molekularströmung und d) freie Diffusion in Defekten sowie Veranschaulichung des Bedeckungs- und des Pinhole-Modells anhand von d)

Abhängig von den Strukturdimensionen werden verschiedene Mechanismen unterschieden, wobei die *Diffusion im Festkörper* in dünnen Beschichtungen bei moderaten Temperaturen zu vernachlässigen ist [15,29]. Eine *Kapillarkondensation* in Poren kann bei Gasen und Dämpfen unterhalb der kritischen Temperatur  $T_k$  jedoch auftreten [30]. Oberhalb dieser Temperatur lässt sich eine Substanz nicht mehr verflüssigen. Die  $T_k$  für Sauerstoff liegt bei  $-118\text{ °C}$ , weshalb eine Kapillarkondensation unter üblichen Einsatzbedingungen ausgeschlossen werden kann.

Für Wasserdampf beträgt die kritische Temperatur hingegen  $374\text{ °C}$ , wodurch dieser Mechanismus zur Wasserdampfpermeation beitragen könnte. Dabei kondensiert das Gas an den Porenwandungen und permeiert in der flüssigen Phase aufgrund des Kapillareffektes durch den schmalen Defekt und folglich einen Abschnitt der Schicht hindurch [31].

Bei der *Grenzflächendiffusion* oder der *Molekularströmung* in Poren kriechen die Gasteilchen entlang der Porenwandungen oder wandern gerichtet zwischen den Seitenrändern des Defektes hin und her [15]. Diese Mechanismen können allerdings bei der Permeation von Gasen vernachlässigt werden, da

sich der Stofftransport hinreichend über die freie Diffusion durch makroskopische Defekte beurteilen lässt [32].

Während der *freien Diffusion* tritt keine Wechselwirkung zwischen den Defekten und den Gasteilchen auf, die diese somit ungehindert passieren können [31]. Hierdurch bleibt der Diffusionsvorgang von der Dicke der Beschichtung  $d_s$  unbeeinflusst. Sämtliche Modelle zur Beschreibung der Permeation durch ein beschichtetes Polymer setzen einen defektkontrollierten Mechanismus voraus [33]. Dazu zählen bspw. das Bedeckungs- sowie das Pinhole-Modell.

### *Bedeckungsmodell*

Bei diesem Modellansatz werden das Polymer und die defektbehaftete Schicht als Zweischichtsystem betrachtet, in dem der Stoffdurchgang ausschließlich von der Permeation durch das Substrat und von dessen Bedeckungsgrad mit der Schicht abhängt. Für den Permeationskoeffizienten des Verbundes  $P_{ges}$  ergibt sich folglich [31]:

$$P_{ges} = \frac{A_{un}}{A_{ges}} \cdot P_{Sub} \quad (2.3)$$

mit  $A_{un}$  – unbeschichtete Fläche,  $A_{ges}$  – gesamte Messfläche und  $P_{Sub}$  – Permeationskoeffizient des Substrates.

Die Permeation erfolgt bei diesem Modell demnach nur durch makroskopische Defekte in der Schicht, die mit dem unbeschichteten Substrat gleichgesetzt werden. Defekte in dieser Größenordnung können durch Verunreinigungen oder Spannungsrisse entstehen [30].

### *Pinhole-Modell und Erweiterung*

Das Pinhole-Modell geht von idealisierten kreisrunden Defekten (Pinholes) aus und berücksichtigt zusätzlich die allseitige Ausbreitung des Permeanten in der Umgebung dieser Defekte. Infolgedessen gehen die Schichtdicke des Polymers  $d_p$  und der mittlere Radius  $r_0$  der Defekte mit in die Berechnung ein [34]. Dieser Ansatz wurde dahingehend erweitert, dass Defekte mit unterschiedlicher Größe sich auch unterschiedlich auf die Permeation auswirken [35]. Dies wird durch die Aufsummierung der Defektfläche über die verschiedenen Defektgrößen beachtet.

Aufbauend auf den vorgestellten Modellen entstanden zahlreiche Arbeiten, die sich mit numerischen Berechnungen zur Gaspermeation durch dünne anorganische Schichten beschäftigen [30,36,37]. Darunter auch eine Abhandlung, die sich explizit mit dem Gastransport durch aluminiumbedampfte PET-Folien befasst (12  $\mu\text{m}$  dicke Folie mit 35 nm dicker Al-Beschichtung) [38]. Basierend auf den dort gefundenen Zusammenhängen ließen sich ebenso Siliziumoxid-Schichten ( $\text{SiO}_x$ ) auf PET (13  $\mu\text{m}$  dicke Folie mit 30 nm dicker Beschichtung) beschreiben [30,39].



Hierfür wurde jeweils eine empirische Näherungsformel für die Abschätzung der Transmissionsrate  $TR$  genutzt, die über eine mehrdimensionale, nichtlineare Regression nach der Methode der kleinsten quadratischen Abweichungen hergeleitet wurde:

$$\frac{TR}{TR_0} = \frac{\frac{A_D}{L^2}}{1 - e^{\left(-0,507 \cdot \frac{\sqrt{A_D}}{d_P}\right)} + 0,01 \cdot \frac{A_D}{L^2}} \quad (2.4)$$

wobei  $TR$  – erwartete Durchlässigkeit der bedampften Folie,  $TR_0$  – Durchlässigkeit der unbeschichteten Folie,  $A_D$  – Defektfläche,  $L$  – Defektabstand und  $d_P$  – Dicke des Polymers.

Bei beiden Berechnungen ergab sich oberhalb einer bestimmten Dicke des beschichteten Substrates eine annähernd konstante Durchlässigkeit [30,38]. Diese kritische Substratdicke  $d_k$  wird lediglich von der Defektgröße vorgegeben und entspricht dabei ungefähr dem doppelten Defektdurchmesser. Für die meisten Folientypen ergibt sich somit eine  $d_k$  von 1 - 2  $\mu\text{m}$ .

Im Zusammenhang mit beschichteten Polymerfolien lässt sich die Effektivität einer Beschichtung über den Barrier Improvement Factor  $BIF$  abschätzen, da eine prozentuale Angabe der Verringerung der Raten ab  $< 1$  nicht mehr zielführend ist [30,40]:

$$BIF = \frac{TR_0}{TR_1} \rightarrow BIF_{100} = \frac{TR_{100}}{TR_1} \quad (2.5)$$

mit  $TR_0$  – Durchlässigkeit des unbeschichteten Substrates und  $TR_1$  – beschichtetes Substrat.

Die Möglichkeit zur Normierung des  $BIF$  in Analogie zur Substratdicke entsprechend Gleichung (2.2) ist prinzipiell gegeben, indem die  $TR_{100}$  für  $TR_0$  in Gleichung (2.5) eingesetzt wird. Allerdings ist diese Vereinfachung nur zulässig, wenn die Substratdicke oberhalb der kritischen Substratdicke liegt und die  $TR$  unabhängig vom Defektabstand ist [37,38].

Der  $BIF$  fällt für Wasserdampf meist deutlich niedriger aus als der für Sauerstoff, was darauf hindeutet, dass für die Wasserdampfpermeation zusätzliche Mechanismen zur Verfügung stehen. Ein derartiges Verhalten wurde bislang zwar schon häufiger postuliert, konnte jedoch noch nicht nachgewiesen und demnach umfassend modelliert werden [30,37]. Die Zulässigkeit der obigen Vereinfachung bei der Beschreibung der WVTR ist daher fraglich, weshalb auf eine dahingehende Anpassung verzichtet wurde. Eine Vergleichbarkeit der Permeationsangaben bzw. der BIF-Werte ist dann ausschließlich gewährleistet, wenn die Substrateigenschaften (speziell Material, Dicke und Beschaffenheit) sowie die Messtemperaturen und -feuchtigkeiten übereinstimmen. Andernfalls können die Permeationsraten und somit auch die BIF-Werte, selbst für gleichartige Beschichtungen, erheblich voneinander abweichen. Für die Funktionalität bzw. die Einsetzbarkeit des beschichteten Materials ist jedoch ausschließlich der Absolutwert der Transmissionsraten entscheidend. Dieser gibt an, ob sich eine Oxidation oder eine Degradation infolge des Schichtauftrages grundsätzlich verhindern lässt.



### 2.1.3 Barrierewirkung bei Schichtkombinationen

Einige Anwendungsbereiche können aufgrund der hohen Anforderungen an die Barrierewirkung nicht hinreichend durch anorganische Einzelschichten abgedeckt werden (vgl. Abb. 1.1). Zudem mindern Einschränkungen bei der Beschichtung derzeit die Einsatzfähigkeit der Atomlagenabscheidung (ALD von engl.: Atomic Layer Deposition). Eine Erweiterung der Prozesstechnik der ALD hinsichtlich einer großflächigen Applikation und einer entsprechenden Anpassung der Abscheideraten zur Steigerung des Durchsatzes ist jedoch aktuell nicht absehbar.

Ebenso erscheint eine Erhöhung der Schichtdicke bei anorganischen Schichten nicht zweckdienlich, weil diese zunehmend verspröden können. Auch mit einer Kombination von mehreren anorganischen Beschichtungen lässt sich erfahrungsgemäß keine signifikante Barrieresteigerung erreichen, weil sich die Defekte der Basisschicht auf die Folgeschichten übertragen [30].

Daher besteht ein möglicher Ansatz die Barrierewirkung auf Polymeren zu erhöhen darin, die Defekte in der anorganischen Barrierebeschichtung nasschemisch mit einer flexibilisierenden Zwischenschicht auszugleichen. Hierfür kann bspw. die Sol-Gel-Technologie herangezogen werden, wobei der Auftrag des Soles aus der Flüssigphase erfolgt. Die resultierende Beschichtung lässt sich sowohl aus einem anorganischen als auch organischen Netzwerk aufbauen und ist dadurch polymerähnlicher und somit flexibler als die rein anorganische Ausgangsschicht [7,31]. Das entstandene Zweischichtsystem kann wiederum über das Lösungs-Diffusions-Modell beschrieben werden, falls dieses die nachfolgenden Bedingungen erfüllt:

- das System besteht aus einem Polymersubstrat sowie mindestens einer anorganischen Barrierschicht und einer polymerartigen Ausgleichsschicht
- die Permeation erfolgt ausschließlich an makroskopischen Defekten, während intakte Bereiche als undurchlässig angenommen werden (Bedeckungsmodell)
- die Hybridschichten müssen sich analog zum Substratmaterial nahezu homogen verhalten
- die hybride Ausgleichsschicht wird als defektfrei betrachtet und das Defektwachstum wird durch diese entkoppelt
- die Schichtdicke des Substrates und auch die der Ausgleichsschicht müssen oberhalb der kritischen Schichtdicke liegen (mindestens 1 µm)

Für die Gesamtdurchlässigkeit  $TR_{ges}$  eines derartigen Systems ergibt sich dann [30,40]:

$$\frac{1}{TR_{ges}} = BIF_{100} \left( \frac{1}{TR_{1,100}} + \frac{1}{TR_{2,100}} \right) \quad (2.6)$$

wobei  $BIF_{100}$  – normierter Barriereverbesserungsfaktor infolge der anorganischen Beschichtung,  $TR_{1,100}$  – normierte Durchlässigkeit des Substrates und  $TR_{2,100}$  – Substrat mit Hybridschicht.

Der normierte Verbesserungsfaktor  $BIF_{100}$  setzt sich näherungsweise aus dem Verhältnis der  $TR_{1,100}$  sowie der Durchlässigkeit des Substrates mit der anorganischen Schicht  $TR_{aS,100}$  zusammen, wodurch für den Verbesserungsfaktor des Gesamtsystems  $BIF_{ges}$  gilt:

$$BIF_{ges} = \frac{TR_{aS,100}}{TR_{ges}} = 1 + \frac{TR_{1,100}}{TR_{2,100}} \quad (2.7)$$

Eine Übertragung des Ansatzes auf Schichtsysteme, die aus mehr als zwei Einzelschichten bestehen, ist zulässig, falls deren Aufbau alternierend aus den dargestellten Einzelschichten erfolgt. Da sich die angestrebte Schichtdicke der Hybridschichten jedoch unterhalb der kritischen befinden soll, ist das beschriebene Modell nicht gültig und wird im Rahmen dieser Arbeit nicht angewendet.

Zudem fallen die realen Barrierewerte ohnehin meist geringer aus als auf Grundlage der Modellierung vorhergesagt, da Synergieeffekte hierbei nicht berücksichtigt werden [30]. Durch die Aufbringung des Beschichtungsstoffes in flüssiger Form können die Defekte in der anorganischen Beschichtung über die hybride aufgefüllt werden, wenn diese nachträglich vernetzt wird. Dies ermöglicht zusätzlich eine Glättung des Verbundes, was Abbildung 2.3 verdeutlicht.

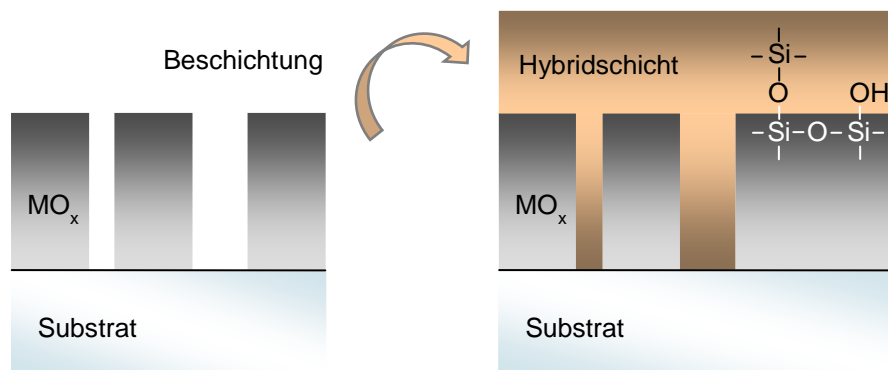


Abb. 2.3: Kompensation von makroskopischen Defekten in anorganischen Schichten durch hybride Beschichtungen sowie Möglichkeiten einer chemischen Anbindung (wobei  $MO_x$  – Metalloxid, mit M bspw. Si)

Eine Abstimmung der chemischen Struktur der Sol-Gel-Schicht auf die der anorganischen ermöglicht darüber hinaus die Erzeugung von chemischen Bindungen im Grenzflächenbereich. Diese führen zu einer geordneteren, dichteren Struktur, deren Sperrwirkung deutlich über der des restlichen Anteiles der Hybridschicht liegt [41].

## 2.2 Beschichtungsmethoden

### 2.2.1 Flammenpyrolyse (CCVD von Combustion Chemical Vapour Deposition)

Bei der Flammenpyrolyse wird das klassische Vorbehandlungsverfahren der Beflammung mit einer Schichtabscheidung im nm-Bereich kombiniert. Dabei werden die behandelten Oberflächen einerseits

thermisch aktiviert und andererseits chemisch modifiziert, wodurch bspw. die Anbindung von Folgeschichten optimiert werden kann [42-44].

Mittels Zufuhr von flüssigen Vorläufersubstanzen (Precursoren) lassen sich Oxidschichten (z. B.  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{WO}_3$ ) erzeugen [8,45], was zu einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche führt. Zudem können polare OH-Gruppen generiert werden, die ebenfalls eine Haftungsvermittlung bewirken. Die Langzeitstabilität des Aktivierungseffektes wird über die Schichtabscheidung im Vergleich zur Beflammung ohne Precursor wesentlich erhöht. Das Verfahrensprinzip sowie der prinzipielle Anlagen-aufbau mit prozessrelevanten Parametern sind in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt.

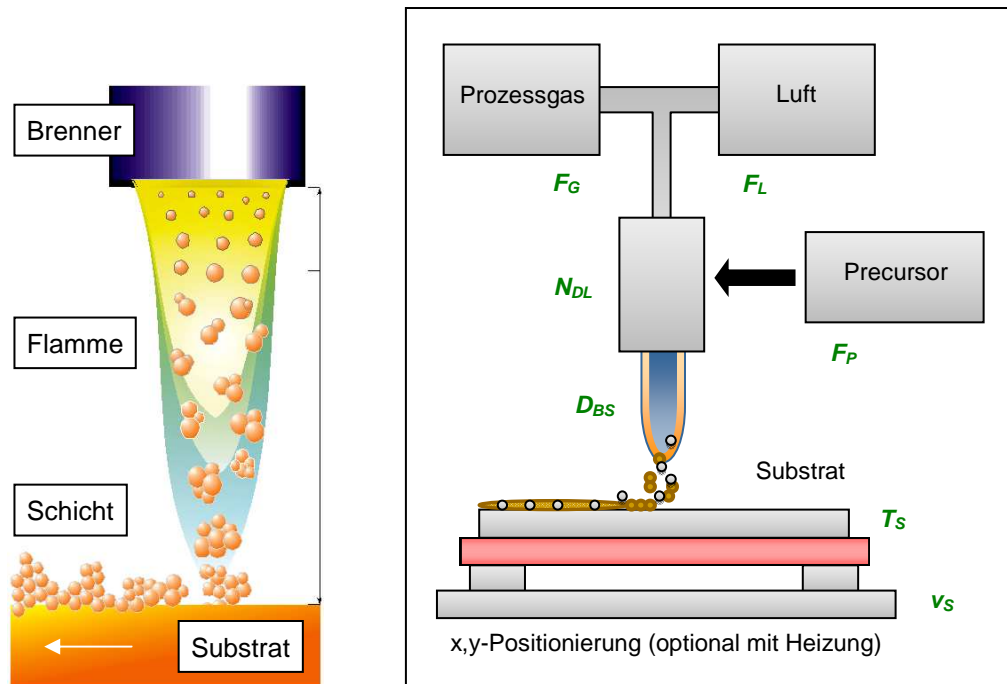


Abb. 2.4: Agglomeratbildung und Schichtabscheidung (links) sowie Anlagenprinzip zur Beschichtung von Folien (rechts), wobei  $F_G$ ,  $F_L$  bzw.  $F_P$  – Gas-, Luft-, bzw. Precursorfluss,  $N_{DL}$  – Durchlaufzahl,  $D_{BS}$  – Abstand zwischen Brenner und Substrat,  $v_S$  – Vorschubgeschwindigkeit und  $T_S$  – Substrattemperatur

Die Pyrosil®-Technik stellt einen Sonderfall der Flammenpyrolyse dar, wobei primär Silane (Silizium-Wasserstoff-Verbindungen) als Precursoren genutzt werden. Diese zersetzen sich im reduzierenden Teil der Brennerflamme zu bindungsfähigem Silizium, welches wiederum im oxidierenden Teil zu Silizium-Sauerstoff-Verbindungen weiterreagiert, die agglomerieren [46].

Die Temperaturen innerhalb der Brennerflamme reichen von 800 bis 1800 °C, wodurch chemische Reaktionen angeregt sowie Radikale gebildet werden. Der eingespeiste Precursor wechselwirkt dabei unter Zersetzung vorrangig mit Spezies, wie  $\text{O}^*$ ,  $\text{OH}^*$  und  $\text{H}^*$ . Diese reaktiven Zwischenzustände tragen nachweislich wesentlich zur Oberflächenaktivierung sowie Schichtbildung bei.

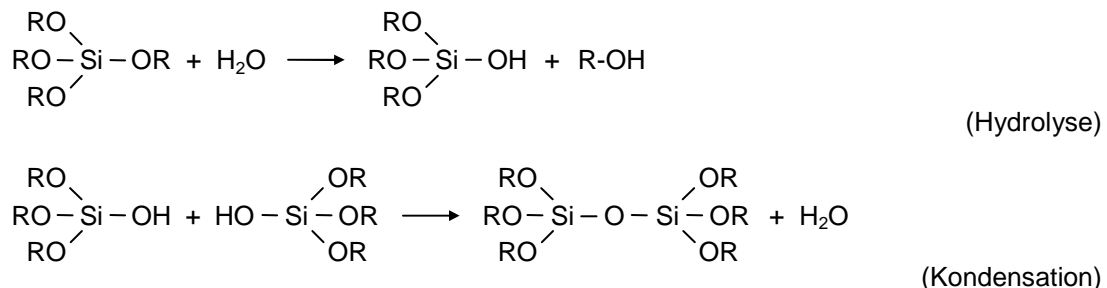
Das zu beschichtende Substrat wird durch den oxidierenden Bereich der Flamme geführt, wodurch die auftreffenden Agglomerate auf dessen Oberfläche ein dreidimensionales Netzwerk ausbilden. Die Eigenschaften der resultierenden Oxidschicht können durch Variation der Beschichtungsparameter

gezielt verändert werden, was bspw. die Herstellung von glatten, kompakten Barrierschichten oder eine Transmissionserhöhung mit rauen Beschichtungen ermöglicht.

Da die Wechselwirkungszeit zwischen Brenner und Probe sehr kurz gehalten werden kann, lassen sich selbst temperaturempfindliche Substrate (z. B. Polymerfolien oder Textilien) beschichten. Die Prozessierung kann hierbei großflächig von Rolle-zu-Rolle erfolgen, wodurch das Verfahren auch wirtschaftlich lukrativ wird. Außerdem ist die Einbringung von weiteren partikelbildenden Substanzen (z. B. Salzen) bzw. Nanopartikeln möglich, was eine Mehrfachfunktionalisierung der Probenoberfläche innerhalb eines Beschichtungszyklus gestattet (z. B. Kratzschutz- oder Korrosionsschutzschichten mit antibakterieller und / oder transmissionserhöhender Wirkung) [47-49].

### 2.2.2 Sol-Gel-Technologie

Der Sol-Gel-Prozess ist eine nasschemische Beschichtungsmethode, bei der aus einer flüssigen Vorläufersubstanz (Precursor) nach Zugabe von Wasser durch Hydrolyse und Kondensation ein Sol gebildet wird [6,50-52]. Das Sol stellt eine kolloidale Dispersion dar (Teilchengröße typischerweise im nm- bis µm-Bereich), wobei als Precursoren meist Alkoxide von Metallen oder Nichtmetallen dienen. Nachfolgend sind die ablaufenden Reaktionsschritte, repräsentativ für eine Verbindung mit Silizium als Zentralatom, in Schema 2.1 vereinfacht dargestellt:



Schema 2.1: Umsetzung eines Alkoxysilanes während des Sol-Gel-Prozesses (R – Alkyl-Rest)

Sämtliche Hydrolysereaktionen laufen simultan ab, während die Kondensation sequentiell, abhängig von der Hydrolyse, erfolgt. Die Kondensationsreaktionen können sowohl über Säuren als auch Basen katalysiert werden. Diese Funktion kann allerdings ebenfalls von bestimmten Ausgangsstoffen (z. B. Aminosilanen) übernommen werden [52,53], wodurch die Notwendigkeit für eine zusätzliche Katalyse entfällt.

Beim Altern des Sols findet eine dreidimensionale Vernetzung der Komponenten und damit einhergehend eine Viskositätssteigerung statt [53-55]. Das resultierende Gel besteht aus mindestens zwei Phasen, wodurch dieses eine geringe mechanische Stabilität besitzt. Die feste Phase besteht aus einem weitmaschigen Netzwerk, in dessen Zwischenräumen sich eine flüssige oder gasförmige Phase befindet. Infolge des Entweichens des Lösungsmittels (LM) lässt sich der Gelfilm in einen stabilen Oxidfilm für Beschichtungen oder andere Produkte (z. B. Fasern und Pulver) überführen, was Abbildung 2.5 verdeutlicht.

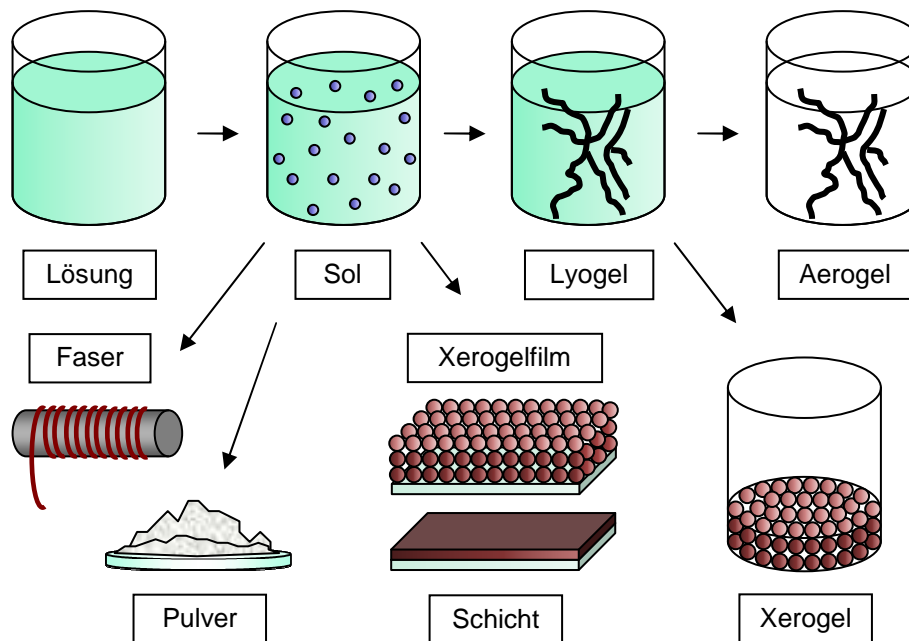
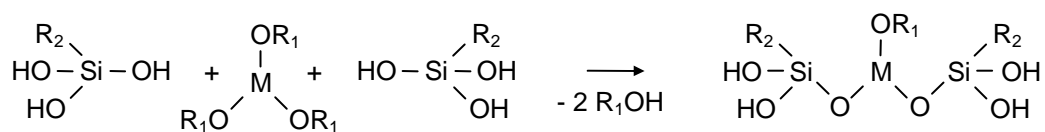


Abb. 2.5: Schematischer Überblick zu Zuständen und Produkten der Sol-Gel-Technologie

Demzufolge geben die Trocknungsbedingungen vor, ob ein Lyogel, ein Xerogel oder ein Aerogel aus dem Sol entsteht [56,57]. Bei einem Lyogel sind die Netzwerkzwischenräume mit Flüssigkeit gefüllt, während sich bei einem Xerogel oder einem Aerogel ein Gas (oftmals Luft) in diesen befindet. Um ein Aerogel zu erhalten, wird meist eine überkritische Trocknung durchgeführt, wodurch ein hochporöses Netzwerk entsteht (Unterschied zum Xerogel). Zudem beeinflussen die Parameter bei der Trocknung ebenso die Morphologie einer resultierenden Sol-Gel-Schicht maßgeblich.

Die Beschichtungen können über gängige Auftragsverfahren für Nassfilme erzeugt werden, z. B. Tauch-, Rotations- und Düsenbeschichtung sowie Rakeln [58,59]. Insbesondere mittels Rakeln sowie Schlitz- und Sprühdüsenbeschichtung lassen sich auch dünne Polymerfolien großflächig beschichten, da die Wechselwirkungskräfte gering ausfallen und eine einfache Integration in eine Prozessführung von Rolle-zu-Rolle möglich ist. Diese Auftragsmethodik hat sich speziell bei der Überbeschichtung von funktionalen Schichten bewährt, wodurch die Rauheit von entsprechend ausgeprägten Basisschichten kompensiert und enthaltene Defekte ausgeglichen werden können.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Beschichtungen können über Co-Kondensation mit anderen Netzwerkbildnern oder die Einbeziehung von organischen Gruppen am Alkoxid reguliert werden, was Schema 2.2 darstellt.



Schema 2.2: Sauerstoffbrückenbildung bei der Reaktion von hybriden Silanen mit Alkoxiden  
(M – metallisches Zentralatom, R<sub>1</sub> – Alkyl-Rest und R<sub>2</sub> – organische Gruppe)

Die Metall-Alkoxide  $M(OR_1)_n$  ( $R_1 = C_nH_{2n+1}$ ) können bspw. Ti, Zr und Al als Zentralatom M aufweisen, welches unmittelbar in das anorganische Netzwerk integriert wird. Silizium bildet als einziges Element stabile kovalente Bindungen zu Kohlenstoff aus, was die Herstellung von Organosilanen ermöglicht (organische Einheit  $R_2$  direkt an Si angebunden). Falls vernetzungsunfähige Gruppen (z. B.  $R_2$  = Alkyl- oder Aryl-Reste) ins Silan eingebunden werden, fungieren diese als Netzwerkwandler (Schaffung von Trennstellen). Mit vernetzungsfähigen Gruppen (z. B. Vinyl-, Glycidyl- oder Amin-Gruppen) lassen sich hingegen anorganisch-organische Hybridnetzwerke aufbauen, wobei die Vernetzung bspw. thermisch oder über UV-Bestrahlung eingeleitet werden kann.

Eine direkte Einbettung von organischen oder anorganischen Bestandteilen ist aufgrund der milden Reaktionsbedingungen ebenfalls möglich. Hierzu zählen bspw. Reaktivverdünner, Photoinitiatoren und Füllstoffe (wie Farbpigmente, synthetische Nanopartikel sowie Mineralien).

Durch die Einbringung von Komponenten mit schwacher Wechselwirkung zu den Bestandteilen des Netzwerkes (wie Füllstoffe oder Pigmente) entstehen Nanokomposite und mit kovalent angebundenen Netzwerkwandlern oder organischen Netzbildnern lassen sich nanostrukturierte Hybridmaterialien (zu denen auch Hybridpolymere gehören) generieren. In Abbildung 2.6 ist ein Netzwerkausschnitt mit Anteilen von diesen beiden Materialklassen gezeigt, die durchaus kombiniert werden können.

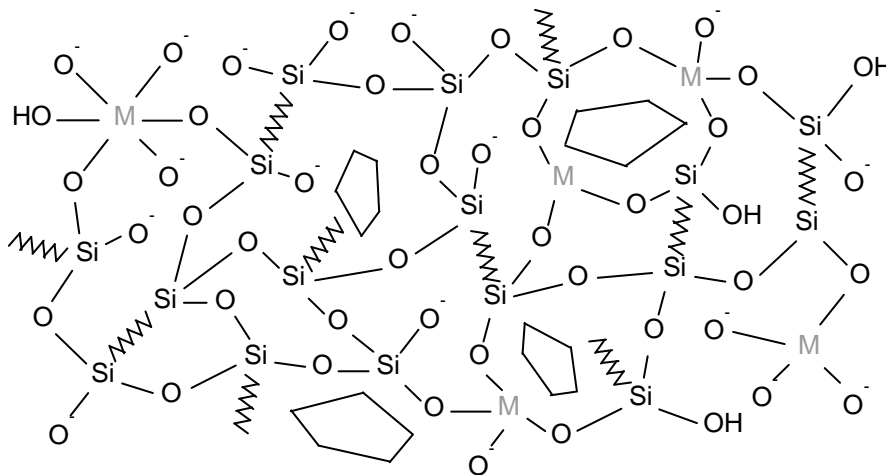
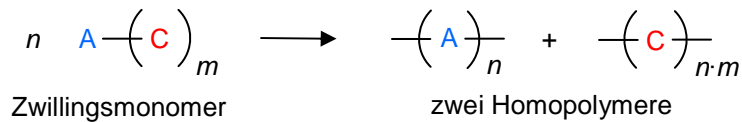


Abb. 2.6: Hybridpolymeres Netzwerk mit eingebetteten Füllstoffen (M – Zentralatom, z. B. Al, Ti oder Zr,  $\sim\sim\sim$  – organische Vernetzung und  $\text{[Cyclopentagon]}$  – Füllstoff, z. B. Schichtsilikat)

Dadurch entsteht eine hohe Bandbreite an einstellbaren Funktionalitäten (z. B. optische, elektrische, magnetische und antibakterielle Eigenschaften für Systeme mit kontrollierter Wirkstoffabgabe, Filter, Katalysatoren sowie optoelektronische Bauteile) [60] und auch eine Mehrfachfunktionalisierung ist umsetzbar. Hierzu müssen jedoch die Sole hinsichtlich Zusammensetzung und Beständigkeit sowie die Aushärtungs- und Trocknungsbedingungen entsprechend angepasst werden. Andernfalls können durch Nebenreaktionen im Sol einzelne Funktionsbestandteile abreagieren oder die Verarbeitbarkeit des Sols wird beeinträchtigt bzw. Einzelfunktionen können durch Fehlbehandlung nachträglich wieder aufgehoben oder strukturell gehemmt werden.

## 2.2.3 Zwillingspolymerisation

Mittels Zwillingspolymerisation (ZP) können nanostrukturierte Hybridmaterialien wasserfrei aus der Schmelze oder einem nichtprotischen, organischen Lösungsmittel generiert werden [61-63]. Hierzu dienen spezielle Ausgangsverbindungen, sogenannte Zwillingsmonomere (ZM), die über mindestens zwei kovalent angebundene, polymerisierbare Einheiten verfügen. Die Reaktionsprodukte entstehen dabei räumlich sowie mechanistisch gekoppelt, d. h.  $-(A)_n-$  kann ausschließlich unter der Bildung von  $-(C)_{n \cdot m}-$  entstehen, was Schema 2.3 verdeutlicht.

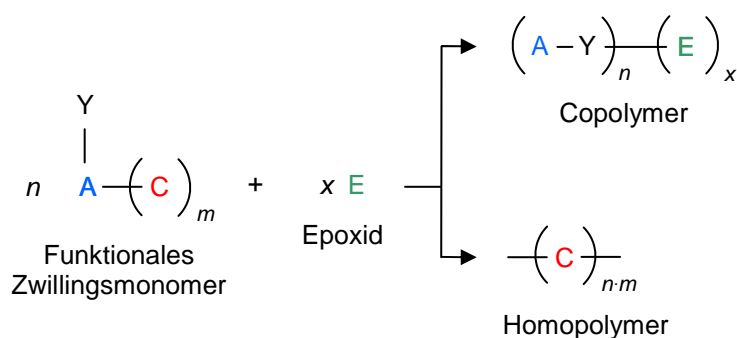


Schema 2.3: Prinzip der Zwillingspolymerisation zur Synthese von nanostrukturierten Hybridmaterialien, die aus zwei unterschiedlich beschaffenen Polymeren bestehen, innerhalb eines Prozessschrittes (mit A – anorganische sowie C – organische Komponente)

Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu den konventionellen Polymerisationsmethoden (z. B. Homo-, Simultan-, oder Copolymerisation). Dadurch kann eine makroskopische Phasenseparation vermieden und somit ein nanostrukturiertes Material generiert werden [64-66].

Neuartige Zwillingsmonomere können zudem eine zusätzliche Funktionalität F aufweisen und werden daher als funktionale ZM bezeichnet. Diese funktionale Komponente kann entweder über den anorganischen oder den organischen Anteil angebunden sein [67,68].

Unter Einbeziehung von vernetzungsfähigen Gruppen (z. B. Amin- oder Glycidyl-Gruppen) lässt sich die ZP folglich mit konventionellen Polymerisationsmöglichkeiten kombinieren (z. B. Polyaddition oder radikalische Polymerisation) [69-72]. Somit entsteht bspw. ein Copolymer, durch die Reaktion von Amin- und Epoxid-Gruppen bei anorganischer Anbindung der  $NH_2$ -Einheit, parallel zur ZP. Die Bildung eines derartigen ternären Systems ist vereinfacht in Schema 2.4 dargestellt.



Schema 2.4: Reaktionsprinzip bei der Umsetzung eines funktionalen ZM mit einer Epoxid-Komponente E (mit A – anorganischer Bestandteil, C – organischer Bestandteil, Y – Funktionalität, z. B.  $-NH_2$ )

Die funktionellen Gruppen des ZM reagieren über Ringöffnungsreaktion mit den Glycidyl-Einheiten im Epoxid unter Ausbildung einer kovalenten Anbindung. Die Bindung zwischen A und C wird während des ZP-Prozesses unter Bildung von zwei Homopolymeren aufgespalten. Prinzipiell können beide Reaktionen synchron oder gestaffelt stattfinden, was sowohl von der Molekülstruktur der Bestandteile als auch den Reaktionsbedingungen abhängt [72].

Der Auftrag der Beschichtungen kann, analog zur Sol-Gel-Technik, aus der flüssigen Phase erfolgen, indem entsprechende Beschichtungslösungen hergestellt werden. Allerdings ist eine Beschleunigung des Polymerisationsprozesses über eine saure oder basische Katalyse bzw. thermische Anregung unerlässlich [63-67], wodurch das Verfahren z. T. nur bedingt für empfindliche Substratmaterialien geeignet ist.

## 2.3 Ausgewählte optische Eigenschaften von Beschichtungen

### 2.3.1 Reflexionsverhalten infolge einer Beschichtung

Eine Verminderung des Reflexionsgrades und somit eine Erhöhung des Transmissionsgrades kann über destruktive Interferenz an einer dünnen transparenten Schicht erreicht werden [73-75]. Hierbei löschen sich die an der Oberfläche der Schicht sowie die an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat reflektierten Strahlanteile gegenseitig aus, was Abbildung 2.7 zeigt.

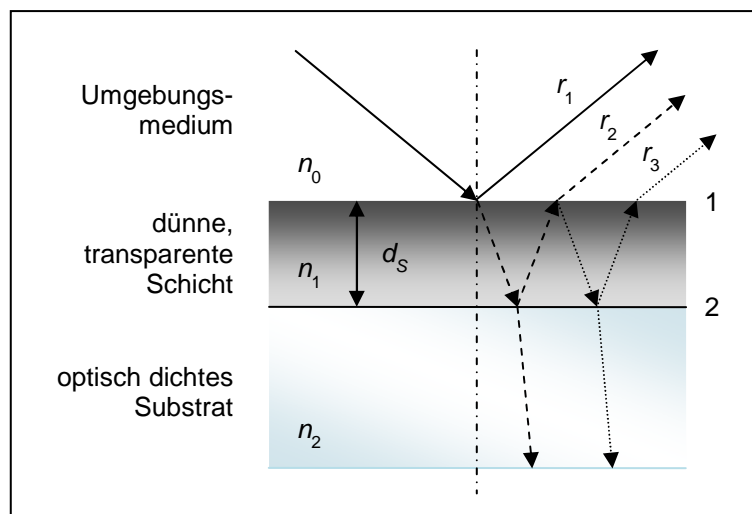


Abb. 2.7: Strahlenverlauf bei Beugung und Reflexion an einer beschichteten Oberfläche

Der einfallende Strahl mit der Wellenlänge  $\lambda_0$  wird an den Übergängen 1 sowie 2 jeweils teilweise reflektiert, wodurch die Teilstrahlen  $r_1$  und  $r_2$  entstehen. Damit diese vollständig destruktiv interferieren, müssen sowohl deren Amplituden gleich groß ausfallen (Amplitudenbedingung) als auch deren Phasen gegenläufig zueinander sein (Phasenbedingung).

Dadurch wird der Lichtstrahl mehrfach innerhalb der Schicht hin und her reflektiert und infolgedessen effektiver ins Substrat eingekoppelt. Für den Fall einer einzelnen Beschichtung ergibt sich aus den



Fresnel'schen Formeln für den idealen Brechungsindex der Schicht  $n_1$  und die optimale Schichtdicke  $d_{550nm}$  (senkrechter Einfall des Strahles):

$$n_1 = \sqrt{n_0 \cdot n_2} \quad (2.8)$$

$$d_{550nm} = \frac{k \cdot \lambda_0}{4 n_1}, \text{ mit } k = 1, 3, 5, \dots \quad (2.9)$$

wobei  $n_0$  – Brechungsindex des Mediums,  $n_2$  – Brechungsindex des Substrates,  $\lambda_0$  – betrachtete Wellenlänge und  $k$  – Ordnung.

Für den theoretischen Reflexionsgrad  $R$  ohne und mit Schicht gilt dementsprechend:

$$R = \left( \frac{n_2 - n_0}{n_2 + n_0} \right)^2 \quad \text{Reflexionsgrad ohne Beschichtung} \quad (2.10)$$

$$R = \left( \frac{n_2 \cdot n_0 - n_1^2}{n_2 \cdot n_0 + n_1^2} \right)^2 \quad \text{Reflexionsgrad mit Beschichtung} \quad (2.11)$$

Mit Mehrschichtsystemen kann der Reflexionsgrad zusätzlich verringert werden und dies über einen weitreichenderen Wellenlängen- und Winkelbereich [76-78]. Dazu dienen vorwiegend Beschichtungen mit niedrigem und hohem Brechungsindex, die alternierend aufgebracht werden. Die mathematische Erfassung dieser Systeme ist allerdings sehr komplex, weshalb die benötigten Kennwerte meist mit Hilfe von Simulationsprogrammen abgeschätzt werden.

### 2.3.2 Optische Güte von transparenten Materialien

Neben der Transmission geben die Werte Haze (Trübung) und Clarity (Tiefenschärfe) Auskunft über die optische Güte einer Polymerfolie [79]. Ausgehend davon, dass sich die Gesamttransmission als Verhältnis von durchgelassenem Licht zu einfallendem Licht ergibt, kann hierbei nochmals zwischen der gerichteten und der diffusen Transmission unterschieden werden.

Mit UV/VIS-Spektrometern bspw. wird üblicherweise lediglich die gerichtete Transmission gemessen, während Hazemeter ebenso den diffusen Anteil erfassen. Anhand dieser Messgrößen wird dann über das Streuverhalten die visuelle Wahrnehmung der Probe bewertet.

Eine Großwinkelstreuung liegt vor, wenn die Lichtmenge im Mittel um mehr als  $2,5^\circ$  vom einfallenden Strahl abweicht. Diese bewirkt eine isotrope Streuung, welche den wahrnehmbaren Kontrast hinter dem Material verringert, wodurch sich ein milchig-trübes Erscheinungsbild ergibt. Als Maß hierfür wird der Haze-Wert angegeben.

Bei der Kleinwinkelstreuung wird das Licht innerhalb eines Raumwinkels von unter  $2,5^\circ$  gebeugt, was zu einer richtungsabhängigen Bündelung der Streulichtmenge führt. Deshalb werden Konturen hinter dem Material verzerrt und erscheinen unscharf, wofür die Messgröße Clarity als Bewertungsgrundlage herangezogen wird.

## 3 Stand der Technik

### 3.1 Barriereigenschaften von Polymeren

Die Sperrwirkung gegenüber vorgegebenen Permeanten (meist Sauerstoff und Wasserdampf) hängt hauptsächlich von der strukturellen Beschaffenheit des verwendeten Materiales ab (vgl. Kap. 2). Bei Polymeren bestimmen insbesondere Faktoren, wie Polarität und Dichte, die Gasdurchlässigkeit. Für entsprechende Anwendungen werden thermoplastisch verarbeitbare Polymere genutzt, welche bereits eine geringe Sauerstoff- bzw. Wasserdampfdurchlässigkeit aufweisen.

Unpolare Polymere, z. B. PE und PC, bieten dabei eine vergleichsweise hohe Wasserdampfbarriere, während bei Polymeren mit einem höheren polaren Anteil an der Oberflächenenergie, z. B. PET und PVC, die Sauerstoffbarriere höher ausfällt. Im Zusammenhang mit Barrierefolien werden folglich meist Kunststoffe, wie Polyamid (PA), Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (EVA) sowie biaxial orientiertes Polypropylen (BOPP) eingesetzt, deren Permeationskennwerte Tabelle 3.1 zu entnehmen sind (abhängig von der relativen Feuchte RH [von engl. relative humidity]) [80-83].

Tab. 3.1: Gegenüberstellung der OTR (25 °C / 0 % RH) und WVTR (25 °C / 90 % RH) ausgewählter Folienmaterialien (normiert auf 100 µm Foliendicke)

Material	OTR	WVTR
	[cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> d bar)]	[g / (m <sup>2</sup> d)]
BOPP (biaxial orientiert)	625,0	0,4
HDPE (hohe Dichte)	450,0	0,2
PVC (orientiert)	30,0	12,5
PET	16,8	6,0
PEN	5,9	1,8
PA6 (Nylon, orientiert)	4,5	10,0
EVA (32 % Ethylen)	0,1	8,0

Derartig dicke Folien sind aufgrund der hohen Steifigkeit und Kristallisationsneigung jedoch schlecht verarbeitbar, weshalb die Foliendicken üblicherweise zwischen 12 und 50 µm liegen [83-85]. Vielfach wird eine Verwendung von möglichst dünnen Folien (s. down-gauging) aus PP oder PET angestrebt, da sich diese relativ kostengünstig mit hoher Qualität sowie einem weitreichenden Eigenschaftsprofil (z. B. hochtransparent, zugfest und temperaturbeständig) herstellen lassen. Darüber hinaus kann PET formgetreu umgeformt sowie unaufwendig metallisiert, bedruckt und verklebt werden [13,86].

Mittlerweile erlangen allerdings auch zunehmend recycelbare und biologisch abbaubare Polymere, wie Polylactide (PLA), Polyhydroxyalkanoate (PHA) sowie stärke- und cellulosebasierte Produkte, als Barriermaterialien an Bedeutung [87,88]. Deren spezifische Eigenschaften, wie Sprödigkeit, geringe thermische Stabilität sowie die hohen Herstellungskosten bei PLA, limitieren jedoch derzeit noch die Anwendbarkeit in vielen Bereichen.

Eine Steigerung der Barrierewirkung lässt sich bei Polymerfolien bspw. über deren Verstrecken bei der Herstellung unter Orientierung der Polymerstränge (O von engl. oriented bzw. BO von biaxially oriented) [82-84,89] oder eine Erhöhung des Kristallinitätsgrades (z. B. über eine Wärmebehandlung) erzielen [25,88]. Auch eine Substitution des Ausgangsmaterials durch Werkstoffe mit dahingehend geeigneteren Werten kann vorgenommen werden, z. B. Polyethylnaphthalat (PEN) statt PET (Folie aus PEN ist allerdings herstellungsbedingt meist trüb [90]).

Weiterhin haben sich Copolymere, z. B. EVA und Polyvinylidenchlorid-Copolymere (PVDC) sowie Blends, z. B. PE/PA, PP/EVA und PET/PEN bewährt [24], deren Strukturen tlw. Abbildung 3.1 zeigt.

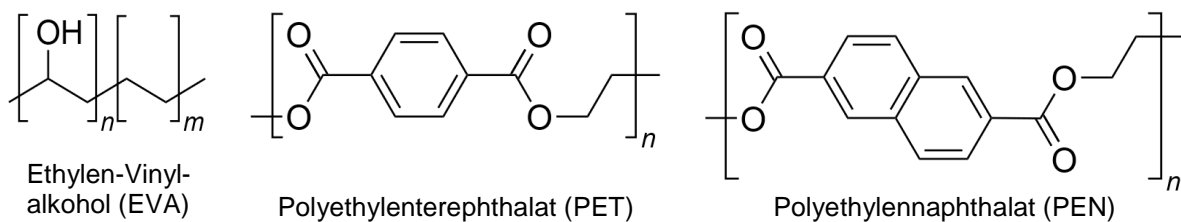
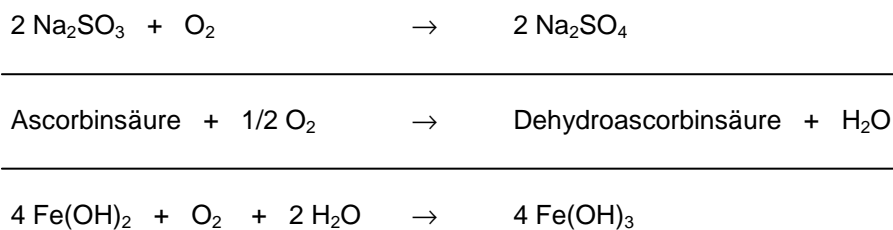


Abb. 3.1: Strukturformel des Co-Polymeres EVA mit hoher Barrierewirkung sowie von PET und PEN

Mehrlagenaufbauten aus bspw. PP oder PE mit EVA oder PET/PA/PET (Nylon-MXD-6) sind über Co-Extrusion oder das Mehrkomponenten-Spritzgießverfahren zugänglich [25,82]. Eine Einbringung von Füllstoffen und Additiven (z. B. Salze, Nanopartikel und mineralische Füllstoffe), die zur Senkung der Gasdurchlässigkeit beitragen, in die Polymermatrix ist ebenfalls möglich [25].

Hierdurch kann zusätzlich eine aktive Gasbarriere erzeugt werden, indem Stoffe eingebettet werden, die den Permeanten binden. Zur Sorption von Sauerstoff können bspw. Metallsulfidverbindungen (wie  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), Ascorbinsäure oder Eisen(II)-hydroxid dienen [91], mit denen dieser die in Schema 3.1 dargestellten Reaktionen eingeht.



Schema 3.1: Reaktionsprinzip bei einigen kommerziell eingesetzten Sauerstoff-Scavengern [32]

Diese Maßnahmen sind allerdings meist nicht zielführend, da hiermit gleichfalls eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften einhergeht, die sowohl die Verarbeitbarkeit als auch die Funktionalität der Ausgangsstoffe beeinträchtigen kann. Zudem reichen die Barrierewerte der beschriebenen Folien bzw. -systeme häufig dennoch nicht aus, um die Anforderungen der Industrie zu erfüllen.

Für Verpackungsmaterialien in der Lebensmittelindustrie wird bspw. eine OTR zwischen  $10^{-2}$  (sensible Lebensmittel) sowie  $10^2 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  bei einer WVTR zwischen  $10^{-1}$  sowie  $10^2 \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  gefordert [2,80,83]. Um eine Anwendbarkeit für Bauteile in der organischen Elektronik (z. B. für Leuchtdioden

oder für Solarzellen) zu gewährleisten, muss die OTR sogar unterhalb  $10^{-3} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  sowie die WVTR unter  $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  liegen (Hochbarrierebereich) [2-4].

Indem funktionale Beschichtungen aufgebracht werden, können Einbußen bei der Verarbeitbarkeit oder der Funktionalität vermieden werden und die Gasdurchlässigkeit lässt sich stärker vermindern als durch eine Anpassung des Folienmaterials. Des Weiteren können Beschichtungen auch erst nach der Verarbeitung der Folien (z. B. Konfektionierung oder Formgebung) abgeschieden werden.

### 3.2 Barrierschichten auf Polymerfolien

Beschichtungen mit einer gasdurchlässigkeitsverringenden Wirkung werden meist aus der Gasphase oder der flüssigen Phase abgeschieden. Der Auftrag aus der Gasphase kann über eine physikalische (PVD von engl. physical vapor deposition) oder chemische Gasphasenabscheidung (CVD von engl. chemical vapor deposition) erfolgen [40,92]. In Abbildung 3.2 ist eine PVD-Schicht mit  $\text{SiO}_2$ -Anteil zwei PECVD-Schichten aus  $\text{SiO}_x$  mit unterschiedlicher Morphologie gegenübergestellt.

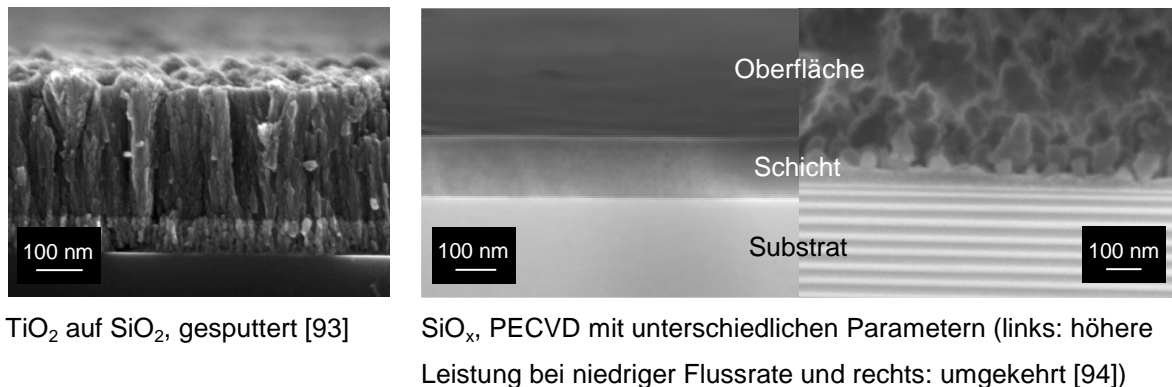


Abb. 3.2: REM-Aufnahme einer PVD-Doppelschicht aus  $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$  (links) sowie Beschichtungen, die mittels PECVD hergestellt wurden aus  $\text{SiO}_x$  (mittig und rechts)

Die Schichtkombination aus  $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$  weist eine gleichmäßige Säulenstruktur auf und erscheint sehr homogen, während die PECVD-Schichten aus  $\text{SiO}_x$  enorm unterschiedlich kompakt und rau wirken. Für die Applikation von Beschichtungen aus der flüssigen Phase wird bei Polymerfolien hauptsächlich die Sol-Gel-Technologie in Kombination mit Auftragsverfahren aus der Lack- sowie der Druckindustrie herangezogen [40,95]. Diese Methodik wird in Abschnitt 3.3.2 näher beschrieben.

#### 3.2.1 Überblick zu PVD-Beschichtungen mit Barrierewirkung

Bei den PVD-Methoden werden physikalische Technologien genutzt, um das Ausgangsmaterial in die Gasphase zu überführen, welches anschließend auf der Substratoberfläche kondensiert. Zu diesen Verfahren zählen bspw. das Verdampfen (thermisch sowie mittels Elektronen- oder Laserstrahl), die Sputterdeposition (speziell Magnetron-Sputtern) und das Ionenplattieren [96,97].

Die Prozessdurchführung erfolgt im Vakuum, um eine Ablenkung der Beschichtungsmoleküle und eine Kontamination der Beschichtung zu vermeiden. Der Abscheidungsprozess verläuft gerichtet, wodurch sich die Methodik vorrangig für Flachsubstrate, aber auch Bahnen- oder Rollenware, eignet [98,99].

Mittels PVD werden vorwiegend dünne Metallschichten mit einer Schichtdicke zwischen 5 und 100 nm zur Barrieresteigerung abgeschieden, z. B. aus Aluminium. Mit einer 30 nm dicken Schicht aus Al auf einer 12 µm dicken Folie aus PET ( $OTR = 100 \text{ cm}^3 / [\text{m}^2 \text{ d bar}]$  und  $WVTR = 64 \text{ g} / [\text{m}^2 \text{ d}]$ ) lassen sich die Werte für die OTR auf  $0,31 - 1,55 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  senken sowie die für die WVTR auf ebenfalls  $0,31 - 1,55 \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  abhängig von der RH und dem Abscheidungsprozess [84]. Allerdings sind diese Beschichtungen nicht transparent, sondern metallisch glänzend.

Dennoch werden metallisierte Polymerfolien als kostengünstige und umweltfreundliche Alternative zu Aluminiumfolien genutzt, um empfindliche Lebensmittel (z. B. Kartoffelchips, Kaffee und Süßigkeiten) zu verpacken oder Medikamente und Chemikalien zu transportieren. Als Standard haben sich hierbei Lamine aus metallisiertem PA/OPP oder PET/OPP bewährt [100,101].

Prinzipiell lassen sich mit der PVD-Technik auch Verbindungen, wie Oxide, Nitride sowie Carbide von Metallen und Halbmatalen abscheiden. Deren Anwendung als Barrierschicht ist jedoch aufgrund der hohen Verdampfungstemperaturen sowie der vergleichsweise komplexen Regelung der Stöchiometrie nicht weit verbreitet. Lediglich transparente Oxide, wie Siliziumoxid ( $\text{SiO}_x$ ), Aluminiumoxid ( $\text{AlO}_x$ ) und Zink-Zinnoxid ( $\text{ZnSn}_x\text{O}_y$ ), werden auf Verpackungsmaterialien oder zur Einkapselung (auch TFE von engl.: thin film encapsulation) von organischen Leuchtdioden (OLED) sowie organischer Dünnschicht-photovoltaik (OPV) genutzt [31,102,103].

Mit 120 nm dicken  $\text{SiO}_x$ -Schichten (über Elektronenstrahlverdampfung abgeschieden) ließ sich dabei die Durchlässigkeit einer 50 µm starken Folie aus PET ( $OTR = 25 \text{ cm}^3 / [\text{m}^2 \text{ d bar}]$  bei 50 % RH und  $WVTR = 5 \text{ g} / [\text{m}^2 \text{ d}]$  bei 85 % RH, beide bei 23 °C) auf eine OTR von  $0,4 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  sowie eine WVTR von  $0,1 \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  senken. Mit einer 40 nm dicken  $\text{AlO}_x$ -Schicht, die mittels Magnetron-Sputtern erzeugt wurde, nahm die OTR auf einem analogen Substrat einen Wert von  $1 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  und die WVTR von  $0,3 \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  nach der Beschichtung an [103]. Mit 100 nm dicken Schichten aus  $\text{ZnSn}_x\text{O}_y$  (reaktiv gesputtert) konnten auf PET-Folie (Melinex 400 CW mit 75 µm Dicke) Werte für die OTR von  $0,1 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  (23 °C / 0 % RH) sowie für die WVTR von  $3 \cdot 10^{-2} \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  (38 °C / 90 % RH) erreicht werden [31].

### 3.2.2 Transparente Barrierschichten mittels CVD

Bei den CVD-Verfahren entsteht der schichtbildende Stoff erst während des Prozesses aufgrund einer chemischen Reaktion in der Gasphase [104,105]. Die reaktiven Ausgangsstoffe (Precursoren) werden hierzu über das Substrat geleitet und dort aktiviert, damit die Reaktion primär an der Oberfläche des Substrates stattfindet (heterogene Keimbildung). Eine grundlegende Einteilung der Methoden kann anhand des vorliegenden Arbeitsdruckes vorgenommen werden.

Um Nebenreaktionen zu minimieren, wurden chemische Abscheidungen ursprünglich bei reduziertem Druck durchgeführt (0,01 - 10 mbar) und nachträglich unter dem Begriff low pressure CVD (LPCVD) zusammengefasst. Die Aufspaltung der Precursoren erfolgt dabei konventionell über eine thermische Anregung (konkrete Varianten sind nach dem Erfinder oder dem verwendeten Reaktortyp benannt)

[106,107]. Im Anschluß gewannen zunehmend Methoden mit einer Prozessführung unter Normaldruck (1 bar) an Bedeutung, die sogenannten atmospheric pressure CVD-Verfahren (APCVD).

Ergänzend lässt sich eine Unterscheidung anhand der Initiierung der chemischen Reaktion, der Art der Precursoren und der Schichtbildung vornehmen [108,109]. Zu den relevantesten Varianten hierbei zählen die plasma enhanced CVD (PECVD), die metallorganische CVD (MOCVD) und die Atomlagenabscheidung (ALD). Einen Spezialfall stellt in diesem Zusammenhang die combustion CVD (CCVD) dar, auf die in Abschnitt 3.3.1 ausführlicher eingegangen wird.

Charakteristisch für die Methodik der CVD ist, dass die Schichtabscheidung ungerichtet erfolgen kann, wenn das Substrat umspült wird. Dadurch lassen sich auch komplexere, dreidimensionale Geometrien (z. B. Hinterschneidungen oder die Innenseiten von Hohlkörpern) gleichmäßig beschichten. Nachteilig kann sich gegebenenfalls die relativ hohe thermische Belastung des Substrates auswirken sowie dass nicht für sämtliche Zusammensetzungen der Schichten entsprechende Ausgangsstoffe zugänglich sind [107,108]. Weiterhin können schädliche oder giftige Gase entstehen, die entsprechend abgeleitet und entsorgt werden müssen [104,106].

Als CVD-Barrierschichten fungieren anorganische Beschichtungen, z. B. aus  $\text{SiO}_x$  und Siliziumnitrid ( $\text{SiN}_x$ ) [110-112], in der Elektronikindustrie (speziell Halbleitertechnik und organische Elektronik), aber auch Plasmapolymerschichten [40]. Die  $\text{SiO}_x$ - und  $\text{SiN}_x$ -Schichten dienen vorwiegend zur Kapselung von Leiterbahnen und elektronischen Bauelementen (z. B. Solarzellen, OLED und Transistoren). Mit einer Mischschicht aus  $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$  (PECVD, Schichtdicke 100 nm) konnte die OTR von Folien aus PC bei 80 °C auf bis zu  $0,1 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  gesenkt werden und die WVTR auf bis zu  $1 \cdot 10^{-2} \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  [110]. Durch Einleitung von Ammoniak-Gas ließ sich die Wasserdampfdurchlässigkeit von Schichten aus Siliziumoxinitrid ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) (ebenfalls PECVD, Schichtdicke 100 nm) bei den höchst anspruchsvollen Umgebungsbedingungen von 40 °C sowie 95 % RH auf bis zu  $6 \cdot 10^{-2} \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  verringern (die WVTR einer vergleichbaren  $\text{SiO}_x$ -Schicht lag bei  $1,7 \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$ ) [112].

Bei der Plasmapolymersation werden organische Monomere als Precursoren genutzt, die zunächst über eine Plasmaeinwirkung aktiviert werden, wodurch bereits in der Gasphase Molekülfragmente entstehen [109,113]. Anschließend rekondensieren diese auf der Substratoberfläche und bilden dort eine geschlossene Schicht. Eine Barrierewirkung bauen dabei insbesondere Parylenbeschichtungen aus Parylen C [114,115] und siliziumoxidbasierte Schichten aus Vinyltrimethylsilan (VTMS) [116,117] sowie Hexamethyldisiloxan (HMDSO) mit  $\text{SiO}_2$ -Anteilen auf [118,119], wobei sich Gradientenschichten über eine Änderung des Verhältnisses von Precursor zu Arbeitsgas während des Abscheidungsprozesses erzeugen lassen.

Mittlerweile werden zunehmend Beschichtungen mittels ALD auf einzelnen Komponenten erzeugt, da sich hiermit eine Hochbarrierewirkung mit sehr geringen Schichtdicken erreichen lässt [120,121]. Mit einer 25 nm dicken Schicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  konnte auf Folien aus PEN oder Polyimid (PI) bereits ein Wert für die WVTR von  $1 \cdot 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  erzielt werden [120]. Eine WVTR von  $4,7 \cdot 10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  wurde für 100 nm dicke  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten bei 85 % Transparenz gemessen [122]. Mit Mischschichten ließen sich vergleichbar niedrige Werte einstellen, z. B.  $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  (40 nm) bei 95 % Transparenz [123] und  $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (86 nm) [124,125].

Da die Abscheidung bei relativ geringen Temperaturen (< 100 °C) erfolgt, eignet sich das Verfahren auch für temperaturempfindliche Substrate. Dies wurde auf Papier und Karton (polymerbeschichtet)

mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ALD-Schichten demonstriert, die mit gleichartigen Beschichtungen verglichen wurden, deren Applikation jedoch über PVD-Prozesse bzw. die Sol-Gel-Methode erfolgte [126]. Hierbei trat schon mit einer Schichtdicke von 50 nm bei ALD-Beschichtungen eine hohe Steigerung der Barrierewirkung auf (Reduzierung der OTR und der WVTR um bis zu 95 %). Die ALD erwies sich insgesamt als effektivste Technologie zur Senkung der Gasdurchlässigkeit, gefolgt von der physikalischen Abscheidung mittels Magnetron-Sputtern (MS).

### 3.2.3 Wirkung von Kombinationsschichten

Die hohen Anforderungen an elektronische Bauteile (Barrierewerte unter  $10^{-3}$  bei hoher Transparenz) können mit Einzelschichten, auch auf entsprechend angepassten Substratfolien, üblicherweise nicht erfüllt werden. Dies belegt Tabelle 3.2 anhand eines Vergleiches zwischen Schichten, die mittels PVD und CVD auf PET-Folien mit einer Dicke von 12  $\mu\text{m}$  abgeschieden wurden.

Tab. 3.2: Übersicht zu den Barriereigenschaften von PVD- sowie CVD-Schichten unterschiedlicher Dicke auf Folien aus PET (12  $\mu\text{m}$ ), EV – thermisches Verdampfen (von engl. evaporation), PE – plasma enhanced [84,119]

Schicht- material	Schichtdicke	Abscheide- verfahren	OTR	WVTR
	[nm]		[ $\text{cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$ ]	[ $\text{g} / (\text{m}^2 \text{ d})$ ]
$\text{SiO}_x$	80	PVD (EV)	0,35	0,46
$\text{AlO}_x$	20	PVD (EV)	1,50	5,00
$\text{AlO}_x/\text{SiO}_x$	50	PVD (EV)	2,00	1,00
$\text{SiO}_x$	80	CVD (PE)	0,08	0,50
$\text{SiO}_x$	180 / 800	CVD (PE)	0,30*	0,13**

\*Angabe bezieht sich auf eine Schichtdicke von 180 nm, \*\*bezieht sich auf 800 nm Schichtdicke

Lediglich mittels ALD sind derartige Parameter erreichbar, da mit dieser Methode Beschichtungen mit einer enorm hohen Partikel- und Schichtdickenhomogenität, Dichte sowie Defekt- und Porenfreiheit generiert werden können. Allerdings ist die behandelbare Substratgröße momentan prozessbedingt noch stark eingeschränkt und die Abscheideraten sind zu gering [121-124].

Daher gewinnen Kombinations- bzw. Verbundschichten aktuell zunehmend an Bedeutung. Hierfür sind Vakuumverfahren (PVD sowie einige CVD-Varianten) jedoch nur bedingt geeignet, da sich deren Integration in bestehende Prozesse komplex gestaltet und diese Techniken erst bei hohem Durchsatz wirtschaftlich tragbar sind [15,84]. Dies resultiert aus der z. T. sehr kostenintensiven Peripherie bei der Schichtentstehung, wie hohe Energie und Reinheitsansprüche sowie teure Pumpentechnik. Zudem sind die herstellbaren Beschichtungen meist sehr spröde, unbeständig oder nicht ausreichend haftfest auf Polymerfolien applizierbar.

Die Möglichkeit PECVD-Gradienten- oder Mehrfachschichten innerhalb eines Beschichtungszyklus abzuscheiden relativiert jedoch die aufgeführten Nachteile teilweise [118,127]. Dies erfolgte über die Beeinflussung des bereitgestellten Prozessgases. Eine periodische Abänderung des Verhältnisses



von Arbeitsgas ( $O_2$ ) zu Precursor (HMDSO) während der Schichtaufbringung gestattete bspw. den Aufbau von alternierenden Systemen aus keramik- und polymerartigen Schichten [119]. In Tabelle 3.3 sind einige Ansätze zur Reduzierung der Transmissionsraten mit den entsprechenden Angaben zum resultierenden Schichtsystem gegenübergestellt.

Tab. 3.3: Ansätze zur Generierung von Schichtsystemen mit niedrigen Gasdurchlässigkeitswerten (pp – plasmapolymer, MS – Magnetron-Sputtern, EBE – Elektronenstrahlverdampfen [von engl. electron beam evaporation], SG – Sol-Gel-Schicht)

Kombination	Schichten	Charakteristika	Quelle
PECVD	$SiO_xN_y / SiO_xC_y$	Gradientenschicht mit veränderlicher Zusammensetzung auf PC, WVTR $< 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$	[127]
PECVD	$SiO_x / \text{pp-HMDSO}$	System aus 6 $SiO_2$ -Schichten (je 100 nm) mit plasmapolymerten Zwischenschichten, WVTR $= 3 \cdot 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$	[119]
PVD / PECVD	$ZnSn_xO_y / SiO_x$	Anorganische Barrierschicht über MS und Zwischenschicht über Magnetron-PECVD, WVTR $= 3 \cdot 10^{-2} \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$	[118]
PVD / CVD	$Al_2O_3 / \text{Polyacrylat}$	Anorganische Schichten über reaktives Sputtern und Acrylat-Zwischenschichten, OTR $= 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$ und WVTR $= 5 \cdot 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$	[128]
PECVD / CVD	$SiO_x, SiN_x / \text{Parylen}$	Mehrfachschichtsystem aus verschiedenen PECVD-Schichten und Parylen, d = 300 nm, WVTR $= 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$	[129]
PVD / SG	$SiO_x / \text{hybrid-SiO}_x$	Anorganische Basisschicht über EBE und hybridpolymere Zwischenschicht, OTR $= 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$ und WVTR $= 2 \cdot 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$	[103]

Diese verdeutlichen zusätzlich zu den bisherigen Ausführungen, dass meist anorganische Schichten aus  $SiO_x$  als Basisschichten fungieren. Deren Barrierewirkung soll über eine flexiblere Folgeschicht reduziert werden. Dadurch entstehen Doppelschichten mit synergetischen Sperreigenschaften, die zur zusätzlichen Erniedrigung der Durchlässigkeiten wiederholt aufeinander appliziert werden können. Beim dritten Eintrag in der Tabelle wurde eine Beschichtung aus  $ZnSn_xO_y$  genutzt, um eine Barriere zu erzeugen. Dabei dienten ausschließlich Magnetronverfahren zur Abscheidung der Einzelschichten. Allerdings konnte durch die PECVD-Zwischenschichten aus  $SiO_x$  oder siliziumorganischem  $SiO_xC_yH_z$  keine nennenswerte Steigerung der Sperrwirkung erzielt werden.

Auch eine Kombination von PECVD und Polymerbeschichtungen erscheint hinsichtlich einer hohen Barrierewirkung vielversprechend (Eintrag 4 sowie 5 in Tabelle 3.3). Die Barriersysteme mit Parylen als Zwischenschicht weisen momentan die höchste publizierte Diffusionsbarriere gegenüber Wasserdampf auf, die mit Mehrfachschichten erreicht wurde. Durch die Notwendigkeit eines Reaktorwechsels wird die Wirtschaftlichkeit der Verbünde aus PECVD- und CVD-Schichten allerdings gemindert.

Ein weiterer Ansatz mit hohem Potential zur großflächigen Verringerung der Defekt- und Porendichte besteht darin, eine anorganische Beschichtung nasschemisch zu überschichten [103]. Dadurch sollen

Inhomogenitäten kompensiert und das Schichtsystem flexibilisiert werden. Hierbei haben sich hybride Beschichtungen als Folgeschicht bewährt, die sich mittels Sol-Gel-Technologie aus der Flüssigphase bilden. Diese lassen sich substratschonend und großflächig applizieren.

Die entstehenden Doppelschichten können wiederum mehrfach aufeinander abgeschieden werden, um alternierende Stapelsysteme zu schaffen und die Gasbarrierewirkung nochmals zu steigern. Dies belegt Tabelle 3.4 anhand der ausführlicheren Darstellung der Ergebnisse des Fraunhofer Institutes aus der letzten Zeile von Tabelle 3.3 [103].

Tab. 3.4: Effekt der Mehrfachbeschichtung bei Systemen mit anorganischer Basisschicht (AB) und hybridpolymerer Zwischenschicht (HZ), Ausgangswerte der PET-Folie (50 µm): OTR = 25 cm<sup>3</sup> / (m<sup>2</sup> d bar) bei 50 % RH und WVTR = 5 g / (m<sup>2</sup> d) bei 85 % RH, beide bei 23 °C

Schichtsystem	SiO <sub>x</sub> (120 nm)		AlO <sub>x</sub> (40 nm)	
	OTR	WVTR	OTR	WVTR
	[cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> d bar)]	[g / (m <sup>2</sup> d)]	[cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> d bar)]	[g / (m <sup>2</sup> d)]
AB	0,4	0,1	1,0	0,3
AB + HZ	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	0,1	0,1
2AB + 2HZ	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$

Leider sind der angegebenen Literatur keine präzisen Angaben zu den Sol-Gel-Schichten hinsichtlich deren Zusammensetzung, Gasbarriere oder Schichtdicke zu entnehmen. Dennoch lässt sich ableiten, dass die Durchlässigkeiten der anorganischen Beschichtungen normiert auf die Schichtdicke ähnlich niedrige Werte aufweisen. Weiterhin konnten die OTR-Werte mit einem Verbund aus vier Schichten um zwei Größenordnungen gesenkt werden im Vergleich zu einem Zweischichtsystem.

Die WVTR wurde bei der Mehrlagenschicht mit SiO<sub>x</sub> hingegen kaum infolge der Mehrfachaufbringung beeinflusst und auch mit der AlO<sub>x</sub>-Zwischenschicht fiel die Reduzierung geringer aus. Offenbar enthält die SiO<sub>x</sub>-Schicht weniger makroskopische Defekte, welche durch die nasschemisch aufgetragenen Zwischenschichten aufgefüllt werden müssen, als die aus AlO<sub>x</sub>. Dadurch treten die Unterschiede im Permeationsverhalten von Sauerstoff und Wasserdampf vergleichsweise stärker hervor.

In einer vorhergehenden Veröffentlichung mit einer vergleichbaren Thematik fiel die Barrierewirkung der ORMOCER®-Schichten relativ gering aus. Als Gesamtschichtdicke für einen Verbund bestehend aus vier Schichten wurde ein Wert von 3,5 µm angegeben (etwa 1,6 µm pro ORMOCER®-Schicht), allerdings lagen die Transmissionsraten mit einer OTR von  $1 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>3</sup> / (m<sup>2</sup> d bar) (50 % RH) und einer WVTR von  $2 \cdot 10^{-2}$  g / (m<sup>2</sup> d) (85 % RH, beide bei 23 °C) im Vergleich zu dem System aus Tabelle 3.4 mit SiO<sub>x</sub>-Schichten deutlich höher [30].

In das zuvor beschriebene System mit Barrierschichten aus SiO<sub>x</sub> wurden zusätzlich in die hybriden Zwischenschichten SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel (Größe 60 - 100 nm) eingebettet. Als optimal erwies sich dabei ein Gehalt von 1 %. Ergänzend zu den Angaben aus Tabelle 3.4 ergeben sich somit für das System AB + HZ mit SiO<sub>2</sub> Werte für die OTR von  $4 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>3</sup> / (m<sup>2</sup> d bar) und die WVTR von  $1 \cdot 10^{-3}$  g / (m<sup>2</sup> d) (AB + HZ vor SiO<sub>2</sub>-Zugabe: OTR =  $1 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>3</sup> / (m<sup>2</sup> d bar) und WVTR = 0,4 g / (m<sup>2</sup> d) bei analogen

Bedingungen zu Tab. 3.4). Folglich ließ sich durch die Integration der Nanopartikel (NP) ebenfalls die WVTR vermindern, was eine Abdeckung von Nanodefekten durch diese nahelegt.

Das erste kommerzielle Barriersystem wurde von der Firma Vitex Systems (USA) unter dem Namen Barix<sup>®</sup> vertrieben und zur Kapselung von OLEDs eingesetzt [31]. Dieses besteht ebenso aus einem alternierenden Verbund aus einer anorganischen Schicht ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Si}_x\text{N}_y$ ) in Kombination mit einer Acrylschicht [30,128]. Die Acrylschicht wird im Vakuum aufgedampft und anschließend vernetzt, während die Abscheidung der anorganischen Schicht mittels Sputterverfahren in einem separaten Reaktor erfolgt. Der komplexe resultierende Doppelschichtaufbau muss mehrfach wiederholt werden, um eine ausreichend niedrige Durchlässigkeit zu erzeugen.

Weitere Schichtsysteme mit Hochbarrierewirkung befinden sich bisher noch in der Entwicklungsphase zur Marktreife bzw. diese müssen zuvor individuell an den entsprechenden Anwendungsfall angepasst werden. Eine Pauschallösung oder ein System aus Einzelschichten mit adaptierbaren Eigenschaften existiert demnach aktuell nicht.

Da auch stets intensiv nach kostengünstigeren Alternativen gesucht wird mit denen Verpackungsgüter großflächig und kontinuierlich beschichtet werden können, sollten potentielle Kombinationsverfahren diese Ansprüche ebenfalls abdecken. Ideal wäre dabei eine Prozessführung von Rolle-zu-Rolle, wofür auch bereits einige Pilotsysteme zur Verfügung stehen [130-134].

An sämtlichen der bislang vorgestellten Verfahren ist jedoch mindestens ein Vakuumprozess beteiligt, was deren Wirtschaftlichkeit beeinträchtigt. Darüber hinaus weisen die Zwischenschichten meist keine zufriedenstellende Sperrwirkung auf bzw. diese bewirken keinen Ausgleich von Nanodefekten, was für die Verringerung der WVTR essentiell wäre. Die Beschichtung von Polymerfolien stellt dennoch eine effektive Methode dar, deren Gasbarriereigenschaften zu erhöhen, allerdings besteht hierbei noch ein hohes Verbesserungspotential.

### 3.3 Übersicht zu den verwendeten Beschichtungsmethoden

#### 3.3.1 Möglichkeiten des CCVD-Verfahrens

Bei der CCVD werden die Precursoren in einer Brennergasflamme zersetzt und als Oxidschicht auf dem Substrat abgeschieden (vgl. Kap. 2). Ursprünglich wurde die Methode für die Haftungssteigerung bei Metall-Kunststoff-Verbünden in der Dentaltechnik entwickelt (Silicoater<sup>®</sup>-Verfahren) [135]. Seither konnte diese stetig, sowohl bezüglich umsetzbarer Substanzen und somit auch erzeugbarer Schichten als auch beschichtbarer Substrate, erweitert werden.

Anfänglich dienten vorrangig Beschichtungen auf  $\text{SiO}_x$ -Basis auf Metallen, Gläsern und Polymeren zur Haftungsvermittlung [136-140]. Hierbei wurden mehrfach die für die Anbindung benötigten Elemente herausgestellt:

- Bindung des Silikates an die Substratoberfläche
- mikroporöse Oberflächenstruktur zur mechanischen Verankerung
- chemische Kopplung funktioneller Oberflächenkomponenten an das Silikat

Des Weiteren ließ sich mit diesen Schichten eine Transmissionserhöhung erzielen, die Möglichkeit schaffen Floatglas mit Pulverlack zu versehen [93,141,142] sowie die photokatalytische Aktivität von Schichtsystemen mit  $\text{TiO}_2$  steigern [143-146]. Dies ermöglichte ein weitreichendes Anwendungsfeld, bspw. in den Bereichen Korrosionsschutz, Solarthermie und Fassadenverkleidung [147].

Mittlerweile konnten auch Oxidschichten aus  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  für schaltbare Verglasungen (elektro- oder gasochrom),  $\text{ZrO}_2$  als Kratzschutz,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zum Korrosionsschutz sowie  $\text{CuO}$  als Farbpigment generiert werden [148-150]. Insbesondere die Entwicklung von neuartigen Brennersystemen sowie -anordnungen gestattete die Abscheidung von leitfähigen  $\text{ZnO}$ -Schichten für Solarzellen, Varistoren und optoelektronische Geräte [151-153] sowie von  $\text{TiO}_2$ -Schichten mit photokatalytischer Wirkung (Selbstreinigung) [154] mittels CCVD.

Ferner konnten nicht-oxydische Schichten, bspw. aus Ag mit hoher Leitfähigkeit (Wärmeschutzglas) sowie antibakterieller Wirkung [155,156] und aus Au mit hoher IR-Reflexion, erzeugt werden [157]. Neuere Untersuchungen beschäftigen sich mit der Aufbringung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (z. B. als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien) sowie Mn-Oxiden (z. B. als elektrochemisches oder NTC-Material eingesetzt) [158], was die Flexibilität der Methode zusätzlich unterstreicht. In Abbildung 3.3 sind CCVD-Schichten mit verschiedenen Zusammensetzungen gegenübergestellt, um die erreichbare Vielfalt der Struktur zu verdeutlichen.

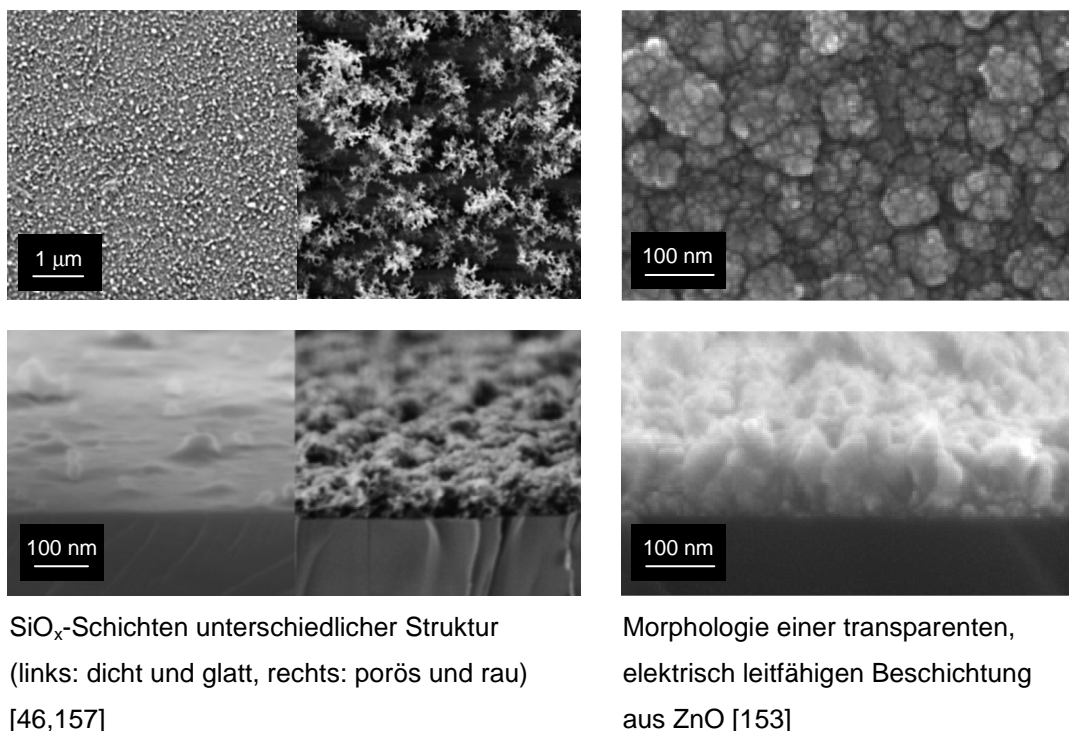


Abb. 3.3: REM-Aufnahmen von CCVD-Schichten aus  $\text{SiO}_x$  (links) und  $\text{ZnO}$  (rechts), jeweils Darstellung der Oberfläche (oben) sowie des Querschnittes (unten)

Durch verfahrenstechnische Anpassungen lassen sich nunmehr ebenfalls temperaturempfindliche Substrate, wie Polymerfolien, Textilien sowie Papier, beschichten [159]. Im Zusammenhang mit Barriereigenschaften wurden für CCVD-Schichten jedoch vorrangig Ergebnisse hinsichtlich deren

Korrosionsschutzwirkung auf Metall- und Glasoberflächen publiziert [159-163]. Auf Gläsern erfolgte deren Erfassung anhand der Ionendiffusion mittels Eluat-Test (Migrationsbarriere). Dabei erwies sich eine Temperierung des Substrates vor der Beschichtung auf 500 °C als vorteilhaft. Hierdurch konnten dichtere SiO<sub>x</sub>-Schichten mit geringerer Porosität erzeugt werden.

Eine Sperrwirkung gegenüber Gasen wird lediglich angedeutet, allerdings belegt eine Patentfamilie durchaus die Eignung derartiger Beschichtungen als Diffusionsbarriere [131-134]. Diese beschreibt die Erhöhung der Gasbarriere auf Polymerfolien für die Verpackungsindustrie, wobei die Prozessführung von Rolle-zu-Rolle erfolgen soll.

Als potentielle Permeate werden Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid sowie Aromastoffe genannt und als mögliche Substrate PET, PA, PP sowie PE. Konkrete Ausführungen beziehen sich jedoch ausschließlich auf die Senkung der Sauerstofftransmissionsrate (OTR) einer 12 µm dicken Folie aus PET. Auf diese wird eine Beschichtung auf SiO<sub>x</sub>-Basis mit einer Dicke von vorzugsweise 5 - 20 nm aufgebracht, wodurch sich eine OTR von 1 - 3 cm<sup>3</sup> / (m<sup>2</sup> d bar) einstellen lässt. Als Vorarbeit für diese Patentschriften entstand eine Pilotanlage bei INNOVENT, die eine Schichtapplikation gemäß den Patentanforderungen ermöglicht.

### 3.3.2 Sol-Gel-Barriereschichten

Mittels Sol-Gel-Technologie wurden zunächst vorrangig Nanopartikel hergestellt, wobei insbesondere der Stöber-Prozess anzuführen wäre. Mit diesem konnten kugelförmige SiO<sub>2</sub>-Partikel mit einstellbarer Größe im alkalischen Milieu synthetisiert werden [50-52]. Später diente die Methodik außerdem dazu glasartige SiO<sub>x</sub>-Schichten auf der Basis von Tetramethoxy- (TMOS) oder Tetrathoxysilan (TEOS) unter milden Bedingungen abzuscheiden [6,53,54].

Deren Einsatzgebiet lag ursprünglich in der Glas- und Keramikindustrie, da dichte Schichten schon bei niedrigen Temperaturen (ab 400 °C) herstellbar waren. Aufgrund der spröden Charakteristik und der damit verbundenen Rissanfälligkeit sind derartig basierte Schichten jedoch nicht zur Verminderung der Gasdurchlässigkeit von Polymerfolien geeignet.

Inzwischen wurden deshalb weitere anorganische Netzbildner in Form von Metall-Alkoxiden mit bspw. Ti, Al oder Zr als Zentralatom genutzt oder mit Silanverbindungen gemischt. Die Zugabe von Ti(OR)<sub>4</sub> erhöht hierbei den Brechungsindex sowie den anorganischen Quervernetzungsanteil in den resultierenden Beschichtungen. Dadurch können diese als Antireflexions- oder Kratzschuttschichten eingesetzt werden [60,164]. Außerdem ist eine Verwendung von Organosilanen sowie die Einbringung von Additiven und Füllstoffen möglich.

Hieraus ist bereits ersichtlich, dass der Sol-Gel-Prozess eine enorme Vielfalt bei der Modifizierung von Oberflächen bietet. Nachfolgend sollen allerdings ausschließlich schichtbildende Systeme, die einen konkreten Bezug zur Barrierewirkung aufweisen, herausgestellt werden.

#### *Anorganische Netzbildner*

Die Alkoxid-Verbindungen Al(OR)<sub>3</sub> sowie Zr(OR)<sub>4</sub> fungieren als Lewissäure, modifizieren in diesem Zusammenhang das anorganische Netzwerk und erhöhen den organischen Vernetzungsgrad (z. B.

Epoxidpolymerisation infolge der Katalysatorwirkung) [6,7,164]. Weiterhin nimmt die thermische und die chemische Stabilität (z. B. gegenüber Basen) der Beschichtungen zu [6].

Durch die Zugabe von Komplex-Liganden, z. B. Ethylacetoacetat (EAA) oder Triethanolamin (TEA), lässt sich die Reaktivität der eingesetzten Metall-Alkoholate an die Hydrolysegeschwindigkeiten der Alkoxysilane anpassen [54-56]. Diese Vorkomplexierung stabilisiert das Sol und kann nochmals eine höhere Vernetzungsdichte in der Schicht bewirken, was anhand der Steigerung der Sauerstoffbarriere mit aluminiumhaltigen Komplexen nachvollzogen wurde [7].

Dabei erwies sich die Vorkomplexierung von Aluminum-tri-sec-butoxid (ABO) mit EAA in Systemen mit (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilan (GLYMO) als barrieresteigernd im Vergleich zu TEA. Zudem ließ sich mit zunehmendem Gehalt an Metall-Komplex ABO / EAA eine Senkung der OTR erreichen. Dies wurde über eine Verschiebung der Koordination von Al begründet. Aluminium kann lediglich mit einer Koordinationszahl (KZ) von bis zu vier defektfrei in eine SiO-Matrix eingebunden werden. Demzufolge würde aus einer Verlagerung hin zu einer KZ von sechs mit steigendem Gehalt eine Veränderung der Verteilung von Al im Netzwerk resultieren, was Abbildung 3.4 veranschaulicht.

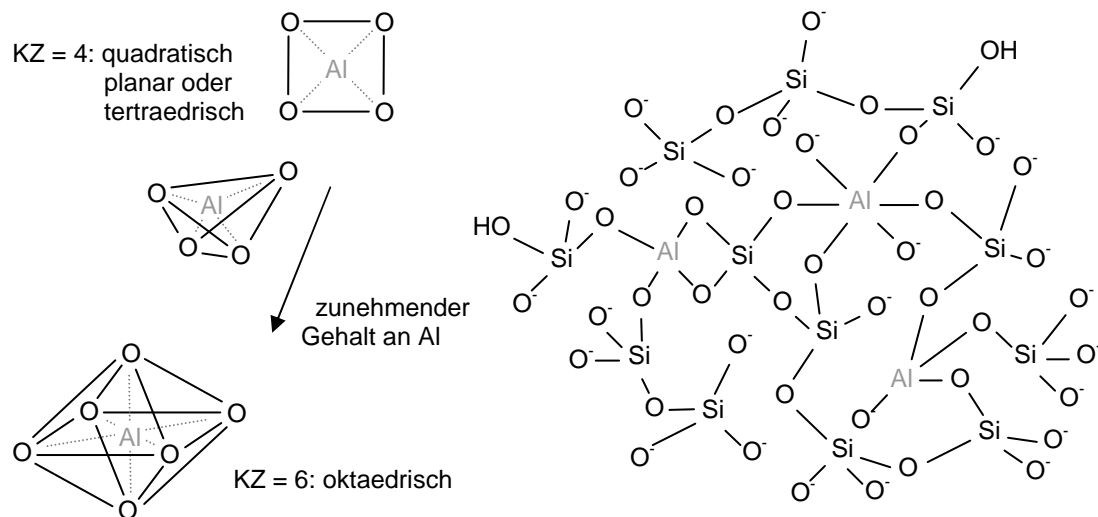


Abb. 3.4: Änderung der räumlichen Struktur infolge der Zunahme der KZ mit steigendem Gehalt an Metall-Komplex (links) und Auswirkungen auf die Netzwerkbildung anhand eines entsprechenden Ausschnittes (rechts)

Dadurch bilden sich offenbar zunehmend Phasen in der Beschichtung aus, in denen Al komplexiert bzw. unvollständig vernetzt bleibt [7]. Dies führt zu einer Erhöhung der Polarität, wodurch sich die OTR verringert. Die WVTR nimmt infolgedessen jedoch zu.

Die Barriereigenschaften einer siliziumbasierten SG-Schicht werden demnach zwar prinzipiell durch die Einbringung von weiteren anorganischen Netzwerkbildnern begünstigt, weil ein dichteres Netzwerk entsteht. In Kombination mit Komplexbildnern sollte deren Gehalt allerdings möglichst gering werden, falls eine Senkung der WVTR präferiert wird. Durch die zunehmende Bildung von Komplex-Phasen in der Schicht steigt die Polarität an und somit auch die Durchlässigkeit für Wasserdampf.

### Organosilane

Darüber hinaus können organisch modifizierte Silane bei der Regulierung der Schichteigenschaften verwendet werden, mit denen der organische Netzwerkanteil zunimmt. Für diese Organosilane bzw. für die entstehenden organisch-anorganischen Hybridmaterialien haben sich synonym auch Begriffe wie ORMOCER® (von engl.: ORganically MOdified CERamics) [7,40,95] oder Hybrimer (von Hybrid-polymer) etabliert [165].

Häufig werden Silane mit vernetzungsfähigen organischen Seitengruppen (z. B. Vinyl-, Glycidyl- oder Isocyanat-Gruppen) im Kontext mit einer Barrieresteigerung eingesetzt, da neben dem anorganischen auch ein organisches Netzwerk aufgebaut werden kann [50-53]. Diese Hybridnetzwerke weisen bei angepasster Zusammenstellung und Prozessführung eine höhere Netzwerkdichte und Flexibilität auf als rein anorganische. Auf organische Netzwerkwandler soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, weil diese Trennstellen im Netzwerk und somit Poren in der Beschichtung erzeugen, was sich nachteilig auf die Gasbarriere auswirkt. Den prinzipiellen Aufbau von Silanen mit vernetzungsfähigen Gruppen zeigt Abbildung 3.5.

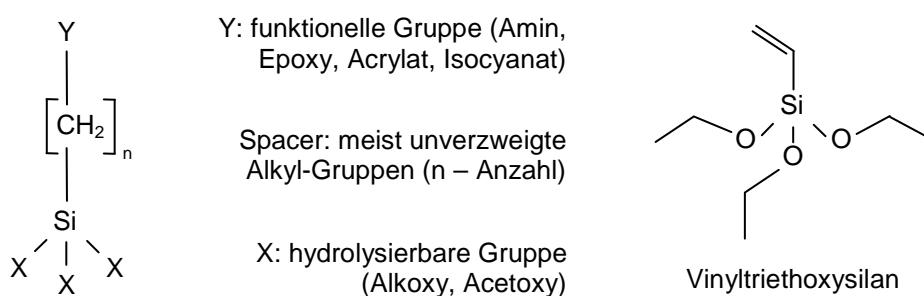


Abb. 3.5: Schematischer Aufbau von organofunktionellen Silanverbindungen

Die hydrolysierbare Gruppe X gibt die Reaktionsgeschwindigkeit an der anorganischen Komponente des Silans vor, wobei gilt: Acetoxy > Methoxy > Ethoxy. Diese muss zwingend mit der Vernetzung der organischen Gruppe abgestimmt werden, damit ein strukturell homogenes Hybridnetzwerk entstehen kann [6].

Die mit diesen Hybridschichten erreichbare Barrierewirkung hängt stark von deren Zusammensetzung sowie den Vernetzungs- und Trocknungsbedingungen ab. Über die Zusammensetzung lässt sich die Polarität sowie die Netzwerkdichte regulieren, die zusätzlich nachträglich durch eine thermische oder UV-Behandlung erhöht werden kann. Die Trocknungsparameter (Entfernung des Lösungsmittels und überschüssigen Wassers) geben hingegen die Oberflächenstruktur sowie die Porosität vor [166].

Meist fällt die Barrierewirkung derartiger Beschichtungen jedoch vergleichsweise gering aus und diese dienen vordergründig als Flexibilisierungs- und Ausgleichsschichten [7,30,40]. Auf Verbundsysteme mit Sol-Gel-Beschichtungen wurde bereits eingegangen (vgl. Abschnitt 3.2.3), weshalb im Folgenden lediglich ausgewählte Sol-Gel-Einzelschichten mit einer Barrierewirkung vertieft werden sollen.

Mit einem komplexeren System aus Epoxysilan und Diphenylsilandiol konnten die Werte für die WVTR auf  $2,5 \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $90 \text{ \% RH}$ ) mit einer einzelnen Schicht bei einer Schichtdicke von  $2 \text{ }\mu\text{m}$  gesenkt werden [165]. Diesem musste jedoch Bariumhydroxid-Monohydrat als Katalysator sowie ein Arylsulfonium-hexafluoro-Phosphatsalz als Photoinitiator hinzugefügt werden, wobei Propylenglycol-monomethyletheracetat (PGMEA) als Lösungsmittel sowie PET als Substrat fungierte. Zur Stabilität der Sole sind leider keine Angaben in der Veröffentlichung auffindbar.

Der Einfluss der Amin-Komponente wurde in Solen mit GLYMO und ABO / EAA ebenfalls eingehender untersucht, indem (3-Aminopropyl)triethoxysilan (AMEO) eingebracht wurde [7]. Ein zunehmender Anteil an AMEO wirkte sich hierbei negativ auf die OTR, aber positiv auf die WVTR aus. Demgemäß basierte dies auf einer Zunahme der Dichte des anorganischen Netzwerkes.

Durch die Zugabe von weiteren Additiven (z. B. Epoxide, Verlaufsmittel oder Reaktivverdünner) sind viele Eigenschaften der Schichten weitreichend einstellbar. Allerdings beeinträchtigen diese oftmals die Barrierewirkung, da diese die Netzwerkdichte verringern können. Insbesondere an Grenzflächen bilden sich dann Diffusionskanäle, weshalb sämtliche Bestandteile der Sol-Formulierung aufeinander abgestimmt werden müssen. Dies ist ein wesentlicher Aspekt bei der Sol-Gel-Technologie, welcher zu deren Komplexität beiträgt, weil sich eine Optimierung von Sol-Formulierungen hierdurch meist sehr aufwendig gestaltet. Der Anteil an sämtlichen organischen Zusatzkomponenten sollte folglich jeweils möglichst gering gehalten werden.

#### *Nanopartikel als Füllstoffe*

Im Gegensatz zu organischen Additiven können mit Nanopartikeln oder mineralischen Füllstoffen die Barrierewerte von Sol-Gel-Beschichtungen erheblich reduziert werden, falls deren Durchlässigkeiten unterhalb der des Matrixmaterials liegen [7,95].

Der Einfluss von  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln wurde zuvor schon aufgeführt (vgl. Abschnitt 3.2.3), wobei die Transmissionsraten für Sauerstoff sowie Wasserdampf um zwei Größenordnungen gesenkt werden konnten [103]. Eine noch höhere Diffusionsbarriere sollte sich mit Tonmineralen aufbauen lassen, da deren lamellare Struktur die Diffusionslänge für den Permeanten immens erhöht [167]. Dies belegt Abbildung 3.6 anhand einer Schicht, in die sowohl sphärische als auch plättchenförmige Nanopartikel eingebettet sind.

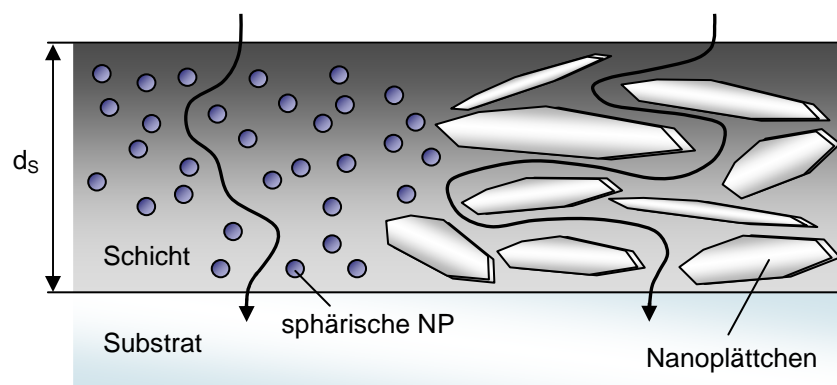


Abb. 3.6: Unterschiedliche Diffusionspfade aufgrund der Geometrie und Dimension von Füllstoffen



Hinsichtlich dessen wurden vielfach Schichtsilikate, wie Talk [167], Glimmer [31] oder Kaolin [168], in polymere Matrices oder Sole eingebracht [169], um Barrierschichten zu generieren. Die Wirksamkeit der Nanokomposite bezüglich deren Gasbarriere hängt hauptsächlich vom Füllstoffgehalt sowie dem Aspektverhältnis (laterale Ausdehnung : Höhe) der Nanoplättchen ab [7,170]. Folglich konnten mit Montmorillonit und Hectorit sehr niedrige Transmissionsraten erzielt werden.

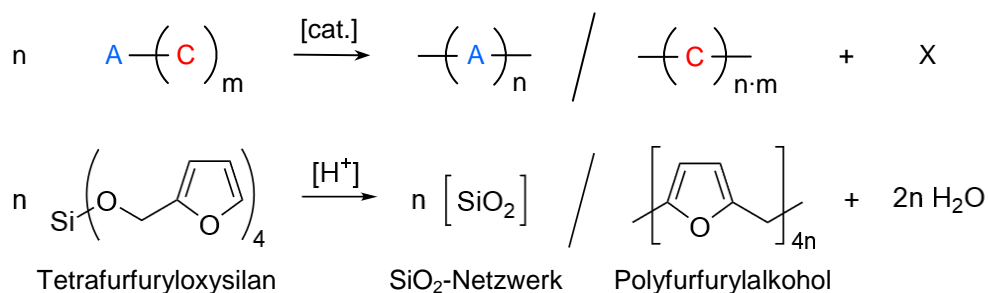
Dabei weist Montmorillonit  $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (MMT) mit etwa 300 (300 nm : 1 nm) [170] ein relativ hohes Aspektverhältnis auf (z. B. Talk und Kaolin bis 10 und Feinglimmer bis zu 30) [7]. Hierdurch betrug die Reduktion der Permeationskoeffizienten 40 % für Sauerstoff sowie 50 % für Wasserdampf in Polymeren (PP und PA) mit einem Füllstoffgehalt an MMT von 10 wt% [171,172]. Mit Sol-Gel-Beschichtungen fiel die Senkung der OTR bei einem optimalen Anteil von 2 wt% MMT auf PP-Folien ähnlich aus, während die WVTR nicht signifikant verringert werden konnte [7].

Das Aspektverhältnis von Nanoplättchen aus Hectorit  $\text{Na}_{0,5}(\text{Mg}_{2,5}\text{Li}_{0,5})\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$  (NaHec) übertrifft mit 25.000 (25  $\mu\text{m}$  : 1 nm) sogar nochmals erheblich das von Montmorillonit. Die NaHec-Nanoplättchen konnten erfolgreich in eine wässrige Beschichtungslösung auf Polymerbasis integriert werden, die mittels Sprühauftrag auf Folien aus PET (36  $\mu\text{m}$ ) aufgebracht wurde [173]. Mit diesen Schichten ließ sich eine OTR von  $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  (0 % RH) und eine WVTR von  $7 \cdot 10^{-4} \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  (50 % RH, beide 25 °C) bei einer Schichtdicke von 21  $\mu\text{m}$  erreichen. Allerdings mussten die Suspensionen mit den Partikeln relativ aufwendig aufbereitet (Delamination) und stabilisiert (Organophilisierung) werden. Zu einer Einbringung derartiger Schichtsilikate in Sol-Gel-Systeme liegen offenbar bislang noch keine Publikationen vor.

### 3.3.3 Hybridmaterialien mittels Zwillingspolymerisation

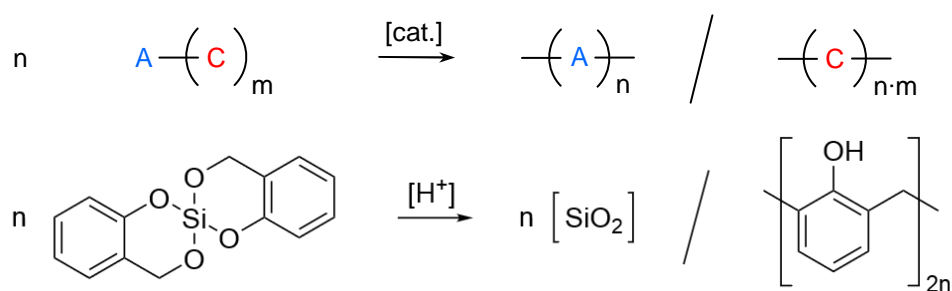
Über das neuartige Syntheseverfahren Zwillingspolymerisation lassen sich anorganisch-organische Hybridmaterialien aus einer einzigen Ausgangsverbindung herstellen [61-63]. Als Reaktionsmedien können Gemische mit organischen nicht protischen Lösungsmitteln dienen oder die Umsetzung kann lösungsmittelfrei aus der Schmelze erfolgen. In beiden Fällen entstehen nanostrukturierte Feststoffe ohne dass eine makroskopische Separation der Phasen auftritt. Die mittlere Domänengröße liegt unter 5 nm und somit deutlich unterhalb der von vergleichbaren Kompositen, welche sich bspw. über den Sol-Gel-Prozess herstellen lassen [63,64].

Zunächst wurden vorwiegend Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der ZP durchgeführt und parallel hierzu Begriffsklärungen vorgenommen, um ein einheitliches Konzept zu schaffen [67]. Als Ausgangsstoffe fungierten dabei hauptsächlich Zwillingsmonomere auf der Basis von Furfurylalkohol mit Si als Zentralatom, dessen Reaktion gemäß ZP in Schema 3.2 veranschaulicht ist [61].

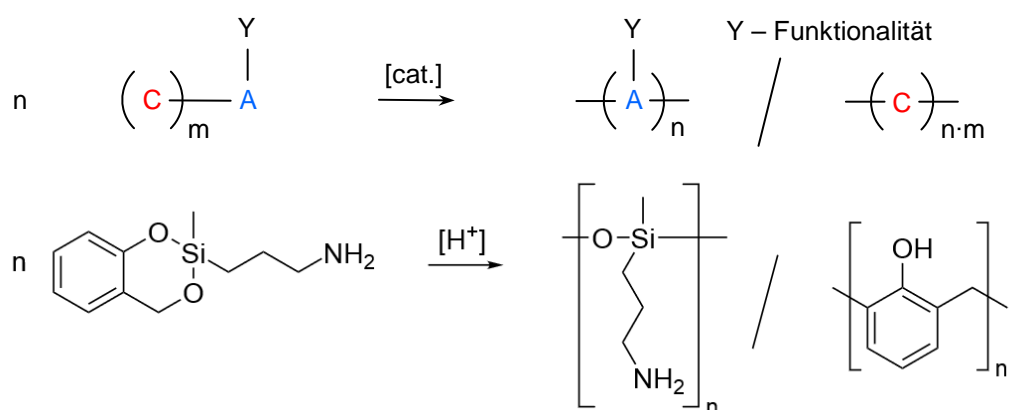


Schema 3.2: Polymerisation des Zwillingsmonomeres Tetrafurfuryloxysilan als Beispiel für eine kondensative Zwillingspolymerisation

Mit diesen Monomertypen wird während der Reaktion Wasser freigesetzt, weshalb hierfür der Begriff kondensative ZP gewählt wurde [67]. Mittlerweile ließen sich die Reaktionsmechanismen hinlänglich beschreiben, diese Nachteile vermeiden und mehrere Strategien zur Synthese von nanostrukturierten Materialien innerhalb eines Prozessschrittes in Konformität zur IUPAC etablieren. Von diesen enthält Schema 3.3 exemplarisch zwei, in Ergänzung zu den Ausführungen aus Abschnitt 2.2.3 [64-66,174].



Umsetzung von 2,2'-Spirobi[benzo-4*H*-1,3,2-dioxasilin] (SBSI)



Umsetzung von 2-(3-Amino-*n*-propyl)-2-methyl-4*H*-1,3,2-benzodioxasilin (APSI)

Schema 3.3: Polymerisation von SBSI als Beispiel für eine ideale Zwillingspolymerisation (oben) sowie von APSI für eine Zwillingspolymerisation eines funktionalen Zwillingsmonomeres (unten, mit Y – Funktionalität) [67]

Des Weiteren konnten gezielt Zwillingsmonomere mit Anwendungsbezug hergestellt werden, indem bspw. Carboxyl- oder Amino-Gruppen in die Monomere integriert wurden [63-66,68]. Hierdurch ließen sich Haftvermittler für Verbünde aus Metall [70] bzw. Holz und Polymeren [175] entwickeln. Eine Kombination mit konventionellen Polymerisationsverfahren (z. B. radikalische Polymerisation oder Polyaddition) ist über diese Gruppen ebenso möglich, was die chemische Einbeziehung von Epoxiden [72], Glykolen [176] oder Diisocyanaten [177] gestattete.

Dies ermöglichte bspw. die Erzeugung von temperaturbeständigeren Haftvermittlern über die Zugabe von Bisphenol-A-diglycidylether (BADGE) zu APSI [72]. Hierbei konnten die Eigenschaften des ternären Hybridmaterialies durch das molare Verhältnis der Reaktanten angepasst werden, da dieses den Reaktionsverlauf und den organischen Anteil des Komposites beeinflusste. In Abbildung 3.7 sind REM-Aufnahmen von derartigen Materialien für drei unterschiedliche molare Verhältnisse dargestellt.

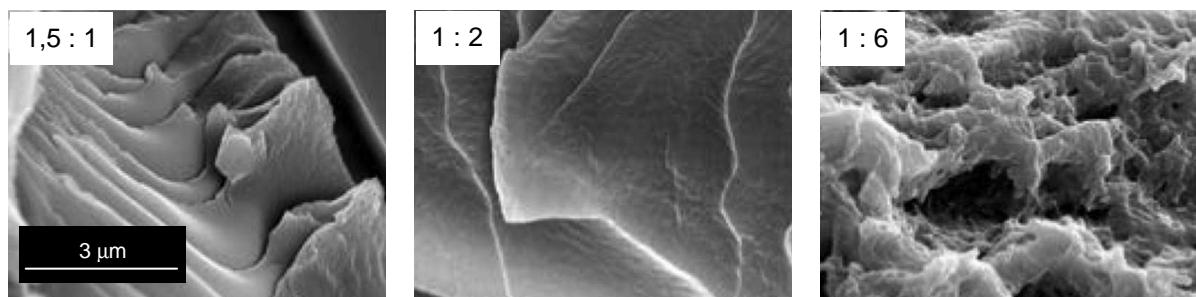


Abb. 3.7: REM-Aufnahmen an Bruchkanten von Monolithen, die unterschiedliche molare Verhältnisse von BADGE zu APSI aufweisen: 1,5 : 1 (links), 1 : 2 (mittig) sowie 1 : 6 (rechts) [72]

Die Einbringung von Oligoethylenglykolen am Si-Atom bewirkte, gekoppelt mit SBSI, ebenfalls eine Ausbildung von anorganisch-organischen Hybriden mit interpenetrierenden Netzwerken [176]. Diese könnten potentiell als Membranmaterialien verwendet werden.

Ein weiteres Anwendungsfeld der Zwillingspolymerisation stellt die Herstellung von porösen Materialien dar, welche durch eine thermische Nachbehandlung der hybriden Produkte erhalten werden können. Über ein Polymerisat aus  $\text{SiO}_2$  sowie Phenolharz war ein hochporöser Feststoff aus  $\text{SiO}_2$  zugänglich, indem dieses auf 900 °C erhitzt wurde [64,67]. Dabei entwich die Harz-Komponente unter Erhaltung der porösen  $\text{SiO}_2$ -Netzwerkstruktur.

Alternativ wurde die  $\text{SiO}_2$ -Phase als Matrix bei der Synthese von nanoporösem Kohlenstoff genutzt, wobei eine Anreicherung der Zwischenräume des  $\text{SiO}_2$ -Gerüsts mit C erfolgte [178]. Hierzu wurde eine Wärmebehandlung bei 800 °C unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Anschließend verblieb nach Entfernung des  $\text{SiO}_2$  der Kohlenstoff als eigenständiger Festkörper mit einer hohen effektiven Oberfläche. Hohlkugeln oder Röhren aus porösem Kohlenstoff waren ebenfalls herstellbar, indem die Formgebung der  $\text{SiO}_2$ -Matrix (z. B. Kugel oder Zylinder) angepasst wurde [179].

Die Zwillingspolymerisation erfolgte dabei oberflächlich auf diesen Matrices, auf denen dann auch die thermische Überführung in Kohlenstoff stattfand. Für derartig modifizierte Partikel wurde die Eignung als Anode in Lithium-Schwefel-Batterien überprüft [180]. Da inzwischen ebenfalls Komponenten, wie Metall- oder Metalloxid-NP (z. B. Ag [181], Ti [182] oder  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [183]), in die porösen Festkörper aus  $\text{SiO}_2$  und C eingebracht werden konnten, war deren Anwendung als Katalysatorträger naheliegend.

Die Erzeugung von kompakten, großflächigen Beschichtungen über die Zwillingspolymerisation wurde bislang noch nicht beschrieben. Insbesondere eine Aufbringung dieser Hybridmaterialien auf flexible Substrate wäre interessant. Aufgrund der geringen Domänengröße der Phasen sollten sich darüber hinaus hochtransparente Schichten abscheiden lassen. Diese könnten als Alternative oder Ergänzung zu Sol-Gel-Zwischenschichten in einem Verbundsystem mit Barrierewirkung fungieren.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Eigenschaften von CCVD-Einzelschichten

Pyrosil-Beschichtungen wurden bereits hinlänglich bezüglich Haftungsvermittlung, Schichtstruktur und Morphologie charakterisiert (vgl. Abschnitt 3.3.1). Dementsprechend soll im Folgenden lediglich auf einige anwendungsbezogene Eigenschaften von derartigen Schichten näher eingegangen werden. Dies beinhaltet die Barrierewirkung gegenüber den Permeanten Sauerstoff sowie Wasserdampf, die Defektstruktur der Beschichtungen und optisch relevante Parameter.

#### 4.1.1 Übersicht zu Permeationsraten der Pyrosil®-Schichten

Als Ausgangsbeschichtung zur Funktionalisierung der Polymerfolien soll eine CCVD-Schicht (Pyrosil®) fungieren, von der aus Voruntersuchungen bekannt ist, dass diese eine hohe Sperrwirkung gegenüber Sauerstoff aufweisen kann. Diese hängt allerdings maßgeblich von der Dicke der abgeschiedenen Beschichtung ab, welche sich durch die Precursor-Konzentration, die Vorschubgeschwindigkeit sowie die Durchlaufzahl regulieren lässt.

Die Barrierewirkung gegenüber Wasserdampf wurde bislang jedoch bei diesen Schichten noch nicht ausführlich untersucht. Infolgedessen wird die Optimierung dieses Parameters nachfolgend mit hoher Priorität behandelt. In Abbildung 4.1 sind die ermittelten Transmissionsraten für Sauerstoff (OTR von Oxygen Transmission Rate) und Wasserdampf (WVTR von Water Vapor Transmission Rate) von PET-Folien mit Pyrosil-Schichten in Relation zur zugehörigen Dicke  $d$  aufgetragen.

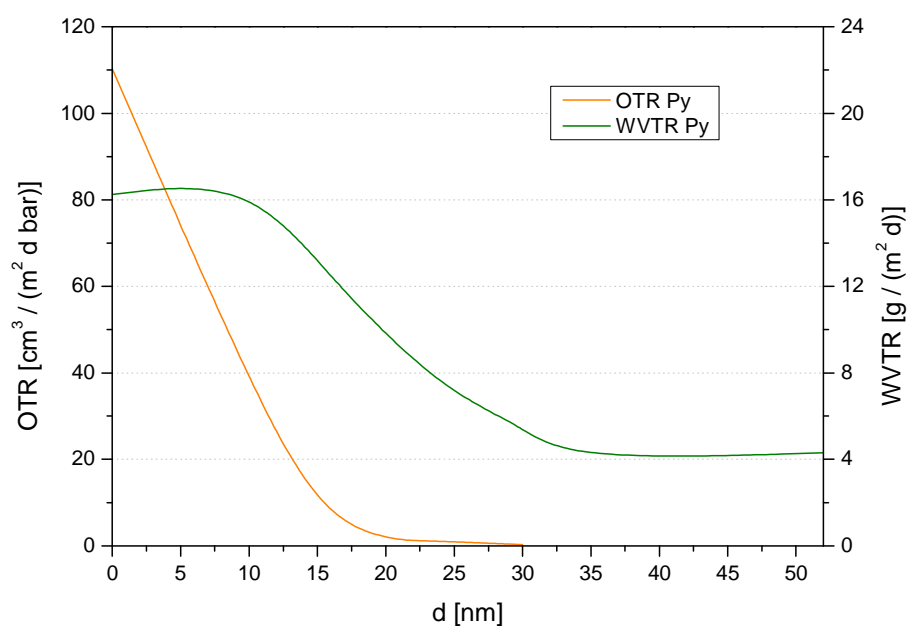


Abb. 4.1: Abnahme der Transmissionsraten mit zunehmender Dicke einer Pyrosil-Beschichtung (Substrat: PET 12  $\mu\text{m}$  dick, Schichtdickenbestimmung: Profilometrie)

Mit einer 20 nm dicken Pyrosil-Schicht lässt sich demzufolge die Sauerstofftransmissionsrate bereits nahezu an die Nachweisgrenze des hausinternen Messverfahrens senken. Die erhaltenen OTR-Werte betragen hierbei faktisch Null  $\text{cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$ .

Die Wasserdampftransmissionsrate nimmt hingegen zunächst leicht zu, was sich auf die thermische Beeinflussung des Substratmaterials infolge der Flammenbehandlung zurückführen lässt. Eigene Vorversuche bestätigen dies, wobei kein Precursor in die Flamme eingeleitet wurde. Sowohl die OTR als auch die WVTR der Folie stiegen dadurch geringfügig an. Bei der OTR ist dieser Effekt allerdings nicht derartig stark ausgeprägt, weil der Abfall der Rate deutlich steiler ausfällt als bei der WVTR und sich schon mit sehr dünnen Schichten ein Barriereeffekt einstellt.

Zur maximalen Senkung der WVTR auf einen Wert von  $4,4 \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  ist mindestens eine Schichtdicke von 35 nm erforderlich. Über eine Abscheidung von dickeren Beschichtungen lässt sich diese jedoch erwartungsgemäß nicht mehr signifikant reduzieren, da sich ebenso die Defekte in der Beschichtung vergrößern. Des Weiteren werden die Schichten mit zunehmender Dicke mechanisch instabil und die Prozesslaufzeit nimmt unverhältnismäßig zu. Infolgedessen wurde die Schichtdicke möglichst gering gehalten. Der angestrebte Wert von 35 nm stimmt dabei nahezu mit dem real erhaltenen von 33 nm bei einer Durchlaufzahl von 8 überein, was Abbildung 4.2 verdeutlicht.

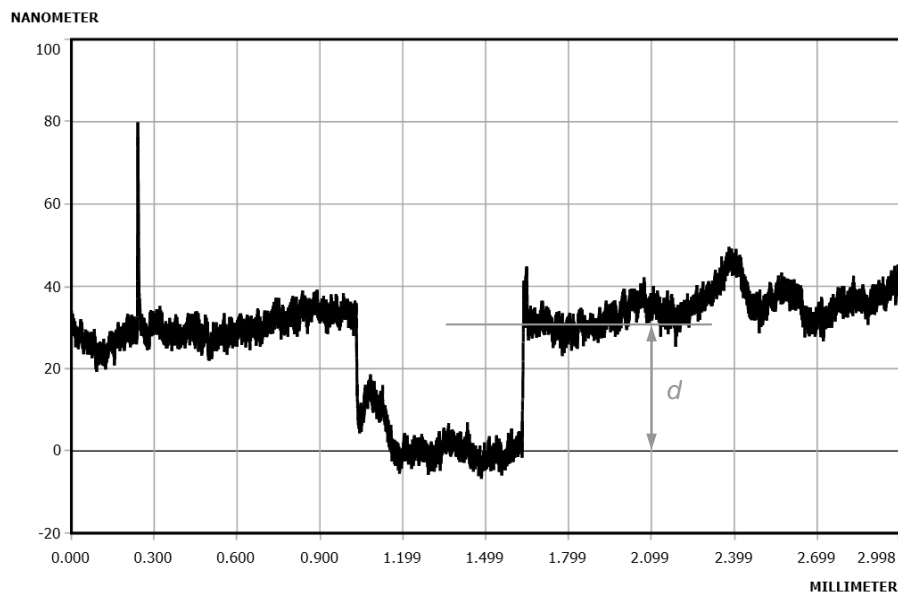


Abb. 4.2: Profilkurve einer Pyrosil-Schicht an einem präparierten Übergang, die taktil mittels Profilometer erfasst wurde (Schichtdicke  $d = 33 \text{ nm} \equiv$  Höhenunterschied)

Zur unabhängigen Absicherung wurde die OTR für eine Pyrosil-Schicht mit einer Dicke von 35 nm zusätzlich durch einen externen Dienstleister bestimmt. Diese Messung ergab einen OTR-Wert von  $0,36 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  (50 % RH), der lediglich geringfügig von dem intern ermittelten von  $0,3 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  (0 % RH) abweicht. Der Unterschied resultiert wahrscheinlich vorrangig aus den verschiedenen Messbedingungen, da eine höhere Luftfeuchtigkeit meistens einen höheren Barrierewert liefert. Den nachfolgenden Berechnungen wurde jeweils der extern erfasste Wert zugrundegelegt.

Im Vorfeld zu diesen Untersuchungen fand eine Optimierung der Pyrosil-Schicht bezüglich minimaler WVTR statt, wobei zunächst die dafür relevanten Prozessparameter bestimmt wurden. Dies erfolgte anhand einer statistischen Versuchsplanung (DoE von engl. Design of Experiments), welche mit dem Programm Statgraphics® durchgeführt wurde. Dabei erfolgte eine zweistufige, simultane Variation der Faktoren Verfahrensgeschwindigkeit  $v_S$ , Probentemperatur  $T_P$  und Wartezeit  $t_W$ . Eine komplette Auflistung der Faktoreinstellungen, des Versuchsplanes sowie der Ergebnisse befindet sich im Anhang.

Als optimale Kombination der Parameter wurde für die Verfahrensgeschwindigkeit  $v_S = 150$  mm/s, für die Probentemperatur  $T_P = 130$  °C und für die Wartezeit  $t_W = 5$  s ermittelt. Diese erwies sich jedoch im Zusammenhang mit bereits beschichteten Substraten als nachteilig. Deshalb wurde im Folgenden durchgängig eine  $v_S$  von 150 mm/s, eine  $T_P$  von 140 °C und eine  $t_W$  von 5 s bei der Abscheidung von Pyrosil-Schichten verwendet.

Mittels Überführung der Transmissionsraten in Permeationskoeffizienten können diese Schichten mit weiteren anorganischen Beschichtungen sinnvoll verglichen werden. Hierfür kann die Vereinfachung herangezogen werden, dass sich die Substratdicke  $d_{Sub}$  oberhalb der kritischen Dicke befindet und dieses somit nicht zur weiteren Senkung der Transmissionsraten beiträgt.

Der Permeationskoeffizient des beschichteten Substrates hängt dann gemäß Gleichung (2.2) direkt proportional von der Gesamtdicke ( $d_{ges} = d_{Sub} + d_S$ ) ab. Eine Umwandlung der Transmissionsrate in die Sauerstoffpermeabilität (OP von engl.: Oxygen Permeability) für die Beschichtung selbst kann bei Kenntnis der Schichtdicke  $d_S$  über die Einzelpermeabilitäten erfolgen [31,33]:

$$\frac{d_{ges}}{P_{ges}} = \frac{d_{Sub}}{P_{Sub}} + \frac{d_{S1}}{P_{S2}} + \dots + \frac{d_{Sn}}{P_{Sn}} \quad (4.1)$$

mit  $d_{ges}$ ,  $d_{Sub}$  und  $d_{S1}$  bis  $d_{Sn}$  – Schichtdicke des Gesamtsystems, des Substrates und der Einzelschichten 1 bis  $n$  sowie  $P_{ges}$ ,  $P_{Sub}$  und  $P_{S1}$  bis  $P_{Sn}$  – entsprechende Permeationswerte.

Dieser Ansatz basiert auf dem Idealen-Laminat-Modell (ILM), bei dem die durch das Schichtsystem permeierende Gasmenge über die Schicht mit dem kleinsten Permeationskoeffizienten vorgegeben wird. Bei der Umrechnung der WVTR in die Wasserdampfpermeabilität (WVP von engl.: Water Vapor Permeability) muss messtechnisch bedingt noch der Partialdruck berücksichtigt werden:

$$WVTR_{eff} = \frac{WVTR}{(p_1 - p_2)} = \frac{WVTR}{(\varphi \cdot p_S)} \quad (4.2)$$

wobei  $p_1$  – eingestellter Wasserdampfpartialdruck in Messzelle 1,  $p_2$  – Wasserdampfpartialdruck in Messzelle 2  $\approx 0$ ,  $\varphi$  – relative Feuchte (RH von engl.: Relative Humidity) und  $p_S$  – Sättigungsdampfdruck von Wasserdampf bei der vorliegenden Messtemperatur.

Eine derartige Berechnung wurde für die bereits in Tabelle 3.2 vorgestellten Barrierebeschichtungen vorgenommen, wobei für sämtliche Schichten eine Messung bei 25 °C abgeschätzt wurde und bei der

WVTR eine RH von 85 %, da die realen Messbedingungen unbekannt sind. Diese Annahme beruht auf einem Wertevergleich für die Transmissionsraten des unbeschichteten Substrates (PET mit 12  $\mu\text{m}$  Dicke). Lediglich bei der eigens abgeschiedenen Barrierschicht beträgt die RH 100 %. Die hiernach ermittelten Permeationskoeffizienten befinden sich in Tabelle 4.1.

Tab. 4.1: Abgleich zu anderen anorganischen Beschichtungen über die OP sowie die WVP (bezogen auf die Dicke der Beschichtung, unter der Annahme WVTR bei 25 °C und 85 % RH)

Schicht-material	Schichtdicke	Abscheide-verfahren	OP	WVP
	[nm]		$[(\text{cm}^3 \mu\text{m}) / (\text{m}^2 \text{ d bar})]$	$[(\text{g } \mu\text{m}) / (\text{m}^2 \text{ d bar})]$
$\text{SiO}_x$	80	PVD (EV)	$2,8 \cdot 10^{-2}$	1,4
$\text{AlO}_x$	20	PVD (EV)	$3,0 \cdot 10^{-2}$	4,0
$\text{AlO}_x/\text{SiO}_x$	50	PVD (EV)	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1,9
$\text{SiO}_x$	80	CVD (PE)	$6,4 \cdot 10^{-3}$	1,5
$\text{SiO}_x$	180 / 800	CVD (PE)	$5,4 \cdot 10^{-2}$	3,9
$\text{SiO}_x$	35	CVD (C)	$1,3 \cdot 10^{-2}$	6,7

Die erzeugte CCVD-Schicht weist dementsprechend eine auffallend niedrige OP auf, verglichen mit Werten anderer Systeme. Lediglich mit der 80 nm dicken  $\text{SiO}_x$ -Schicht, die über PECVD aufgebracht wurde, lassen sich geringere Werte einstellen. Der Einfluss der CCVD-Beschichtung auf die WVP ist jedoch relativ gering, was sich auf die Bedingungen bei der Schichtabscheidung zurückführen lassen könnte. Diese erfolgt unter Atmosphärendruck, was offenkundig die Bildung von Nanodefekten fördert (z. B. Poren oder Einschlüsse in dieser Größenordnung).

Dennoch ist die Barrierewirkung der abgeschiedenen CCVD-Beschichtungen durchaus mit der von literaturbekannten PVD- sowie CVD-Barrierschichten vergleichbar. Da allerdings ausschließlich die Applikation mittels CCVD unter Atmosphärendruck erfolgt, ist dies bereits ein Zugewinn zum aktuellen Stand der Technik.

#### 4.1.2 Weitere anwendungsrelevante Schichteigenschaften

##### 4.1.2.1 Morphologie der Beschichtungen

Die flammenpyrolytisch erzeugten Nanopartikelagglomerate wachsen mit zunehmender Durchlaufzahl sukzessiv zu einer geschlossenen Beschichtung zusammen, was die REM- und AFM-Aufnahmen aus Abbildung 4.3 verdeutlichen sollen.

Dadurch entstehen vergleichsweise raue Beschichtungen mit einer hohen effektiven Oberfläche, die aufgrund einer mechanischen Verankerung eine haftvermittelnde Wirkung gegenüber Folgeschichten aufbauen können. Zudem bilden sich reaktive OH-Gruppen, die zusätzlich eine chemische Anbindung zu Folgeschichten ermöglichen.



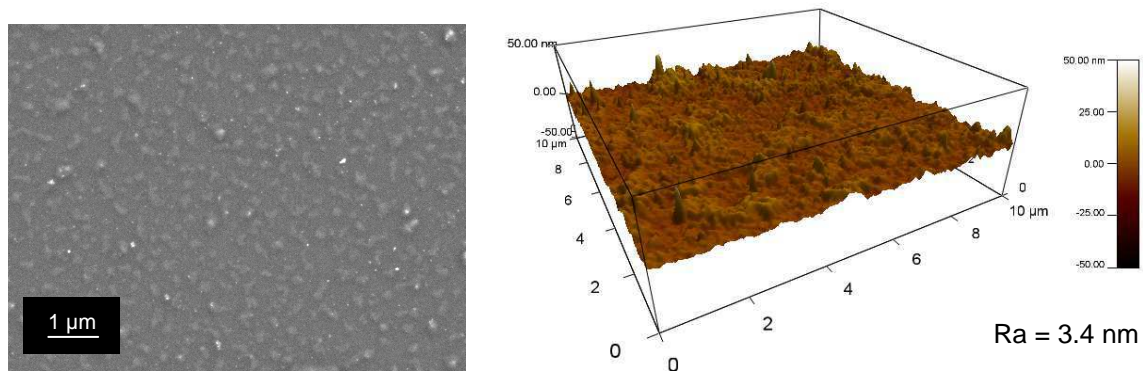


Abb. 4.3: REM-Aufnahme (links) bzw. AFM-Aufnahme (rechts) einer CCVD-Schicht (Pyrosil®) auf einem Si-Wafer bzw. PET-Folie

Die Haftfestigkeit wurde für ausgewählte Beschichtungen auf Sol-Gel-Basis in Abhängigkeit von der Vorbehandlung bestimmt. Hierzu musste allerdings zunächst ein angepasstes Testverfahren etabliert werden (vgl. Abschnitt 6.4.4). Bei sämtlichen SG-Schichten konnte eine Steigerung der Haftfestigkeit nachgewiesen werden, wobei der Wert mit einer CCVD-Schicht als Untergrund jeweils etwa 3 MPa betrug (die Ausgangswerte für SG-Schichten direkt auf PET lagen zwischen 1 und 2 MPa).

Die Oberflächenbeschaffenheit der Folienbeschichtung gleicht der einer  $\text{SiO}_x$ -Schicht auf Glas, die eine Barrierewirkung aufweist (vgl. Abb. 3.3). Die Beschichtung mit antireflektierenden Eigenschaften erscheint wesentlich poröser sowie rauer. Deshalb ist keine hohe Transmissionssteigerung mit dieser Beschichtung zu erwarten. Allerdings wirkt die Folienbeschichtung relativ kompakt sowie homogen und weist keine erkennbaren makroskopischen Defekte auf.

Aus Gleichung (2.4) lassen sich der mittlere Defektabstand sowie die Defekthäufigkeit abschätzen, welche zur Beschreibung des Permeationsverhaltens herangezogen werden können. Die Defektfläche  $A_D$  ergibt sich mithilfe des Defektdurchmessers  $d_D$  gemäß des Zusammenhangs  $A_D = \pi \cdot d_D^2 / 4$  für kreisrunde Poren. Der aus (2.4) resultierende Defektabstand  $L$  liefert die Defekthäufigkeit  $F_D$  über die Relation  $F_D = 1 / L^2$ . In Tabelle 4.2 sind diese Angaben für eine Al-Schicht (35 nm auf PET 12 µm), auf der die Berechnung des Ansatzes basiert, denen von  $\text{SiO}_x$ -Beschichtungen gegenübergestellt.

Tab. 4.2: Übersicht zu den Defektkennwerten Durchmesser  $d_D$ , Fläche  $A_D$ , Abstand  $L$  sowie Häufigkeit  $F_D$  zur Einschätzung der CCVD-Schicht aus  $\text{SiO}_x$

Schicht-material	$d_D$	$A_D$	$L$	$F_D$	Literatur
	[µm]	[µm <sup>2</sup> ]	[µm]	[cm <sup>-2</sup> ]	
Al (PVD)	2,0	3,14	66	23.000	[38]
$\text{SiO}_x$ (PVD)	0,6	0,28	110	8.000	[30]
$\text{SiO}_x$ (PVD)	1,0	0,79	55	32.000	[30]
$\text{SiO}_x$ (CCVD)	0,7	0,38	74	18.000	-

Für die PVD-Schichten mit einem Defektdurchmesser von  $0,6\ \mu\text{m}$  [38] wäre theoretisch eine OTR von  $0,12\ \text{cm}^3 / (\text{m}^2\ \text{d bar})$  zu erwarten. Der OTR-Wert lag bei den  $\text{SiO}_x$ -Schichten mit Defekten mit  $1\ \mu\text{m}$  Durchmesser bei  $0,86\ \text{cm}^3 / (\text{m}^2\ \text{d bar})$  [30]. Anhand des Barrierewertes von  $0,36\ \text{cm}^3 / (\text{m}^2\ \text{d bar})$  bei den eigens aufgetragenen CCVD-Schichten wurde für den mittleren Defektdurchmesser ein Wert von  $0,7\ \mu\text{m}$  angesetzt (eine Bestimmung der realen Defektgröße war mit vertretbarem Aufwand nicht möglich).

Daraus ergibt sich eine Defekthäufigkeit von  $18.000\ \text{cm}^{-2}$ , was deren hohen Einfluss auf die Barrierewirkung verdeutlicht. Um mit einer derartigen Einzelschicht eine OTR von  $10^{-2}$  zu erreichen, müsste die Häufigkeit der Defekte auf etwa  $600\ \text{cm}^{-2}$  gesenkt werden. Die dennoch vergleichsweise geringe Anzahl an Makrodefekten ist primär verantwortlich für die niedrige OTR der CCVD-Schichten.

Darüber hinaus scheint sich der Abstand zwischen den Defektstrukturen sowie deren Größe durch die Substrattemperatur bei der Abscheidung beeinflussen zu lassen. Liegt diese geringfügig unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  des Substrates, können kompaktere Schichten aufgebracht werden, mit denen sich sogar die WVTR der Substratfolie verringern lässt.

Mit dem angewendeten Modellansatz lässt sich die OTR zufriedenstellend beschreiben, was die hohe Übereinstimmung mit anderen Modellen belegt [38]. Eine quantitative Erfassung der Wasserdampfpermeation ist jedoch nicht möglich, da diese scheinbar nicht vorwiegend durch Makrodefekte erfolgt, sondern auch durch Mikro- und Nanodefekte. Offenbar sind diese zahlreich in den CCVD-Schichten enthalten infolge des Schichtaufbaus über Agglomerate bzw. Cluster, weshalb die Verminderung der WVTR relativ gering ausfällt.

#### 4.1.2.2 Optische Kennwerte der CCVD-Schichten

Da in den Anwendungsbereichen von Barrierebeschichtungen häufig eine hohe optische Transparenz gefordert wird, sind pigmentiert oder matt wirkende Schichten unerwünscht. Aufgrund der geringen Schichtdicke sowie der hohen Reinheit erscheinen die Pyrosil-Beschichtungen farblos transparent und erfüllen somit formal diese Ansprüche. Durch eine angepasste Prozessführung kann über die Schichtabscheidung sogar eine Steigerung der optischen Durchlässigkeit eingestellt werden.

Mit den zuvor für eine optimale Barrierewirkung ermittelten Parametern ließ sich dies allerdings nicht erreichen. Infolge der Aufbringung der Beschichtung verringerte sich die Transparenz der Folie sogar um 1,5 %.

Die Erhöhung gemäß Literatur ist dabei auf die Erzeugung einer Rauheit im Nanometerbereich auf der Oberfläche zurückzuführen [141-143]. Dies in Kombination mit einer Schicht, welche einen niedrigeren Brechungsindex als den des Substrates aufweist, bewirkt eine Reduktion der Reflexion sowie eine Verbesserung der Lichteinkopplung. Dadurch wird das Licht innerhalb der Schicht mehrfach gebeugt sowie reflektiert und diese wirkt als eine Art Kollektor, der das Licht in das Substrat leitet.

Die Rauheit der Pyrosil-Beschichtungen mit transmissionserhöhendem Einfluss ( $R_a = 20\ \text{nm}$ ) [93] liegt deutlich über der von Schichten, die zur Barrieresteigerung auf Polymerfolien genutzt wurden (vgl. Abb. 4.2). Für den optimalen Brechungsindex wird in der Literatur ein Bereich von 1,2 bis 1,3 bei einer Schichtdicke zwischen 100 und 120 nm angegeben. Der mittels Ellipsometer gemessene Index

$n_s(550\text{ nm})$  beträgt hingegen 1,39 und wurde anhand der Parameter  $\Psi$  (Psi) und  $\Delta$  (Delta) bestimmt, deren winkelabhängiger Verlauf in Abbildung 4.4 dargestellt ist.

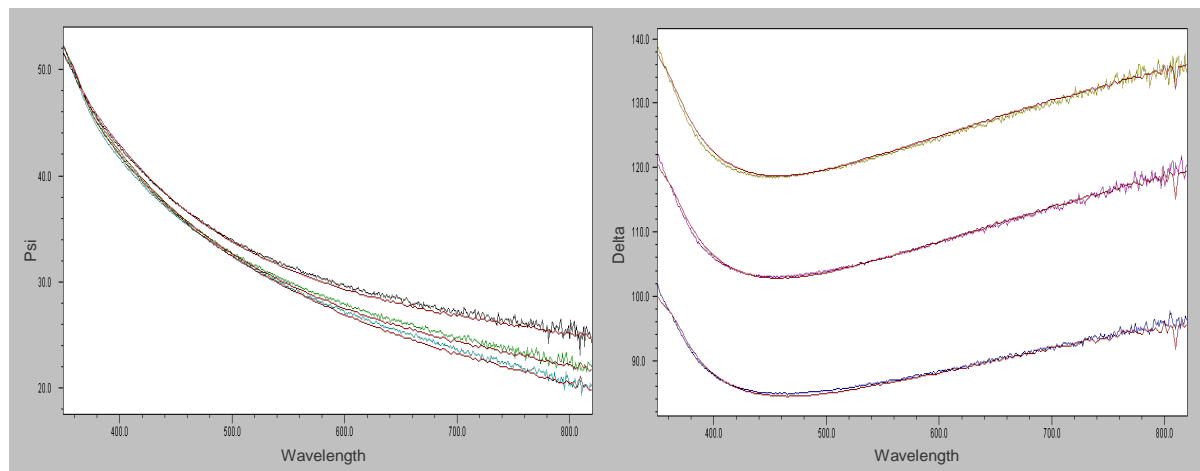


Abb. 4.4: Ellipsometrische Parameter Psi (links) und Delta (rechts), erfasst bei 60, 65 sowie 70° (Anpassung über Cauchy-Modell, Fehler 0,49)

Die genutzte PET-Folie weist einen Brechungsindex  $n(589\text{ nm})$  von 1,6 [184] auf, wodurch zumindest die Relation der Indizes erfüllt ist. In nachfolgenden Untersuchungen konnte jedoch gezeigt werden, dass der Einfluss der Schichtdicke den der Rauheit kompensiert (vgl. Abschnitt 4.2.3.7). Demzufolge sind die Beschichtungen auf der Folie zu dünn, um einen transmissionserhöhenden Effekt zu bewirken und deren Brechungsindex fällt zu hoch aus.

Infolgedessen steigt der Haze-Wert  $H$  von 1,8 % (unbeschichtete PET-Folie) auf 10,4 % an (Folie mit Pyrosil-Schicht), während der Wert für die Clarity  $C$  mit 97,7 % (PET) und 97,0 % nahezu unverändert bleibt. Der Wert für die diffuse Transmission  $T_d$  liegt bei der Folie mit Pyrosil-Schicht (94 %) allerdings höher als bei der ohne (91 %). Dies deutet darauf hin, dass durch die CCVD-Schichten überwiegend eine Streuung im Großwinkelbereich ( $> 2,5^\circ$ ) erzeugt wird, wodurch dieser messtechnisch bedingte Effekt auftreten kann (Mehrfachreflexionen innerhalb der kugelförmigen Messkammer).

Das Eigenschaftsprofil von CCVD-Schichten soll an dieser Stelle nicht weiter vertieft werden, da der Fokus primär auf der Entwicklung einer hybriden Flexibilisierungsschicht mit Barrierewirkung mittels Sol-Gel-Technologie bzw. Zwillingspolymerisation zur Stabilisierung sowie Funktionalisierung eines Schichtverbundes lag. Die Pyrosil-Schicht dient in diesem Zusammenhang als Ausgangsschicht zur Barrieresteigerung sowie zur Haftungsvermittlung gleichermaßen. Falls möglich, sollen deren optische Eigenschaften genutzt werden, um die Transparenz des Verbundsystems zu erhalten.

#### 4.2 Einfachbeschichtungen mittels Sol-Gel-Technologie

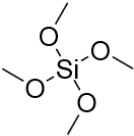
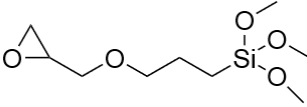
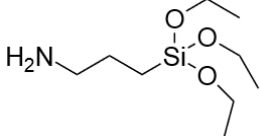
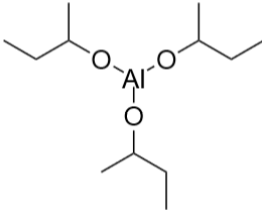
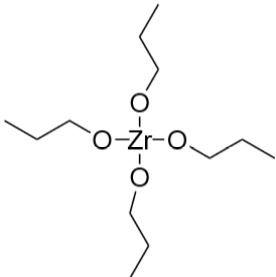
Um eine Barrierewirkung bei den Sol-Gel-Beschichtungen aufzubauen, wurde zunächst die Matrix der Schicht modifiziert. Dies erfolgte über eine Auswahl an verschiedenen anorganischen Schichtbildnern sowie die Einbringung von Fremdatomen in eine silikatische Matrix. In diesen wurde anschließend der Einfluss von organischen, vernetzungsfähigen Seitengruppen am Silan in Kombination mit derartigen

an organischen Komponenten (z. B. Epoxiden) untersucht. Eine Einbettung von Nanopartikeln wurde ebenfalls vorgenommen, um die Diffusionswege in der Schicht zu erhöhen. Nachfolgend sind die wesentlichen Erkenntnisse hierzu zusammengefasst.

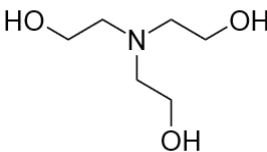
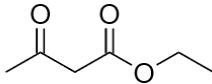
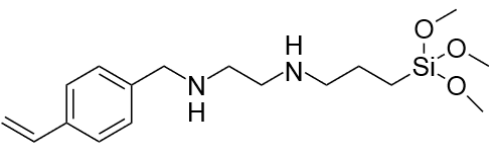
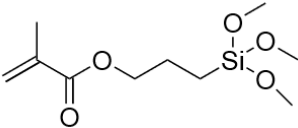
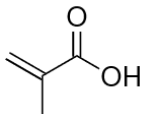
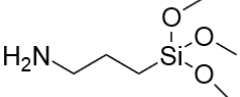
#### 4.2.1 Sole auf Si-Basis

Zur Vorauswahl und Eingrenzung von durchlässigkeitssenkenden Additiven wurden Ansätze getestet, die auf literaturbekannten Formulierungen basieren und im Zusammenhang mit einer Sperrwirkung gegenüber Gasen erwähnt werden [7,30]. Dadurch entstanden die Sol-Gel-Systeme Si1 bis Si5, deren Zusammensetzung Tabelle 4.3 entnommen werden kann (Details zur Synthese befinden sich in Kap. 6 unter Abschnitt 6.2.2.1).

Tab. 4.3: Übersicht zu den Komponenten in den synthetisierten Barriere-Solen inklusive chemischer Struktur sowie molarem Anteil

Sol	Bestandteile	chemische Struktur	Anteil [mol%]
Si1	Tetramethoxysilan (TMOS)		30
	(3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilan (GLYMO)		45
	(3-Aminopropyl)triethoxysilan (AMEO)		5
	Aluminum-tri-sec-butoxid (ABO)		10
	Zirkonium- <i>n</i> -propoxid (ZPO)		10

Fortsetzung Tabelle 4.3

Sol	Bestandteile	chemische Struktur	Anteil [mol%]
Si2	TMOS	s. Si1	30
	GLYMO	s. Si1	35
	ZPO	s. Si1	7,5
	ABO	s. Si1	7,5
	Triethanolamin (TEA)		20
Si3	GLYMO	s. Si1	67
	ABO	s. Si1	16,5
	Ethylacetoacetat (EAA)		16,5
Si4	TMOS	s. Si1	20
	N-2-(Vinylbenzyl-amino)-ethyl-3-amino-propyltrimethoxysilan (Z-6032 bzw. VTMO)		80
Si5	3-Methacryloxy-propyltrimethoxysilan (MEMO)		67
	ZPO	s. Si1	16,5
	Methacrylsäure (MAS)		16,5
Si6	(3-Aminopropyl)-trimethoxysilan (AMMO)		9
	Ethanol	-	91

Beschichtungen aus diesen Solen lieferten die in Abbildung 4.5 aufgetragenen Barrierewerte OTR und WVTR (die zugehörigen Werte für die Substratfolie aus PET sind als Referenz mit aufgeführt).

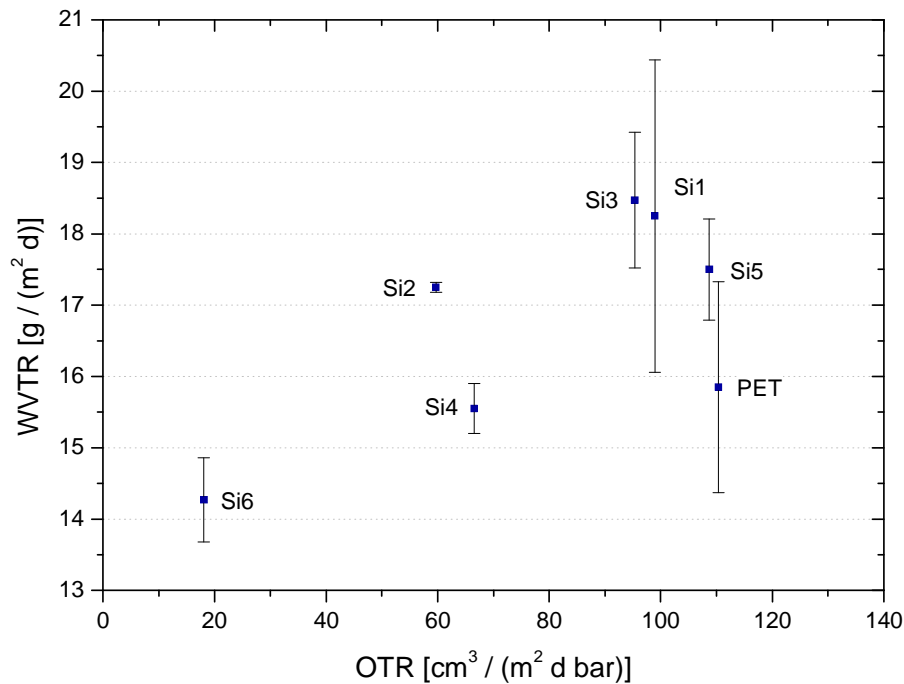


Abb. 4.5: Übersicht zur Sperrwirkung der Sol-Gel-Systeme auf Si-Basis (Schichtdicke 1  $\mu\text{m}$ , Substrat: PET 12  $\mu\text{m}$  dick)

Von diesen Beschichtungen zeigten lediglich die Systeme Si2 und Si4 eine signifikante Sperrwirkung, zumindest gegenüber Sauerstoff. Die WVTR der Folie konnte über keine dieser Sol-Gel-Schichten nachweislich gesenkt werden, was sich prinzipiell mit den Ergebnissen aus der Literatur deckt. Dies resultiert, in Analogie zu den CCVD-Schichten, vermutlich aus der Anwesenheit von Nanodefekten, die von Wasserdampf passiert werden können.

Die vergleichsweise geringe Abnahme der OTR lässt sich vorrangig auf die höheren Schichtdicken, wie in den Veröffentlichungen diskutiert, zurückführen. Hierbei wird für die Nassfilmdicke überwiegend ein Wert von 30  $\mu\text{m}$  angegeben, während der Feststoffgehalt zwischen 25 und 58 % liegt [7]. Daraus ergeben sich Trockenfilmdicken von mindestens 7,5  $\mu\text{m}$ , mit denen sich eine höhere Barrierewirkung erreichen lässt (vgl. Gl. (2.2)). Bei dünneren Schichten im Bereich von 2  $\mu\text{m}$  mit Lacken vergleichbarer Zusammensetzung fiel die Barrierewirkung ähnlich niedrig aus [30], wie mit den eigens angesetzten Formulierungen.

Mit dem System Si4 wurden noch weitere Untersuchungen durchgeführt, da dieses UV-härtend ist, was sich für einige Anwendungen als vorteilhaft erweisen könnte. Mit Si2 geschah dies nicht, weil dessen Synthese relativ aufwendig ist, das Sol jedoch nur eine geringe Haltbarkeit aufweist. Hierdurch wird das System wirtschaftlich uninteressant.

Eine deutlich höhere Barrierewirkung ließ sich jedoch mit einer eigens entwickelten Rezeptur erzielen, die mit Si6 bezeichnet wurde (vgl. Tab. 4.3 und Abb. 4.5). Die OTR nahm mit dieser Schicht auf unter 20  $\text{cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  ab, hingegen blieb die WVTR erneut nahezu unbeeinflusst. Dieses System wurde nachfolgend für weitere Versuche genutzt (Änderung des Silanes, Einbringung von Al- und Epoxid-Komponenten sowie Nanopartikeln und im Mehrschichtsystem).

Die nasschemisch aufgetragenen Schichten sind vergleichsweise glatt und wirken porös, wobei die Porosität im nm-Bereich liegt und vorrangig oberflächennah auftritt. Dies veranschaulicht sowohl die Bruchkantenaufnahme mittels REM als auch die Oberflächendarstellung mittels AFM in Abbildung 4.6.

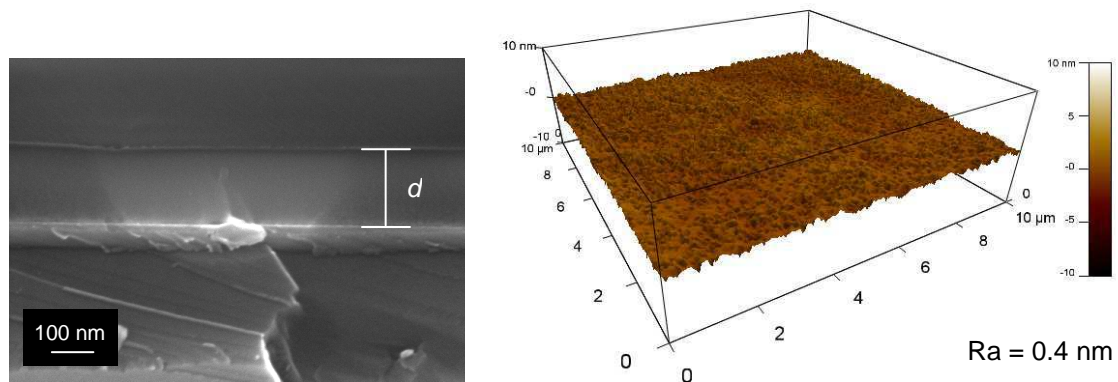


Abb. 4.6: REM-Aufnahme (links) bzw. AFM-Aufnahme (rechts) einer Sol-Gel-Beschichtung (Si6) auf einem Si-Wafer bzw. PET-Folie

Die Sol-Gel-Beschichtungen sind aufgrund der Aufbringungsmethodik mittels Rakel wesentlich dicker als die Pyrosil-Schichten. Die dargestellte Sol-Gel-Schicht (s. Abb. 4.6) weist z. B. eine Schichtdicke von ca. 185 nm auf. Diese kann zwar, bspw. über den Feststoff-Gehalt, eingestellt werden, allerdings sind Beschichtungen erfahrungsgemäß nur bis minimal 50 nm Dicke homogen aufbringbar.

Die Flexibilität der Sol-Gel-Beschichtungen lässt sich jedoch weitreichend über die Einbringung von organischen Bestandteilen regulieren, wodurch diese bis zu Dicken im µm-Bereich stabil sind. Auch aus diesem Grunde sollten diese Schichtsysteme zur Flexibilisierung von Kombinationsschichten mit CCVD-Anteilen geeignet sein.

#### 4.2.2 Al- und Ti-haltige Sole

Aufgrund der erwarteten höheren Netzwerkdichte und thermischen bzw. chemischen Stabilität wurden ebenfalls Sole basierend auf Bestandteilen mit Aluminium und Titan untersucht [185,186]. Mit diesen Ansätzen ließen sich allerdings keine Schichten mit signifikanter Sperrwirkung erzeugen (Details zur Synthese sind Kap. 6 aus Abschnitt 6.2.2.2 zu entnehmen).

Zudem sind Sole, die nicht Si als Netzwerkbildner nutzen, sondern Al, Ti oder Gemische aus diesen, präparativ relativ aufwendig und nicht sehr stabil. Insbesondere Sole mit titanhaltigen Bestandteilen gelierten bereits nach kurzer Zeit allein durch die Anwesenheit von Feuchtigkeit in der Umgebungsluft (Hydrolyse der Alkoholate). Deshalb wurde auf die Weiterentwicklung und -verwendung von solchen Sol-Systemen im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Die Durchdringung des SiO-Netzwerkes mit weiteren Netzwerkbildnern zur Erhöhung der Netzwerkdichte wurde jedoch weiter verfolgt, indem Al-haltige Komponenten und Epoxide zu Si6 hinzugegeben wurden. Über die Al-Bestandteile wird eine höhere anorganische Netzwerkdichte angestrebt, während durch die Epoxide der organische Netzwerkanteil zunimmt.

### 4.2.3 Modifikation von Si6

#### 4.2.3.1 Substitution der Amin-Komponente

Zunächst wurde (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (AMMO) im System Si6 eingesetzt, welches komplett (Si6.1) bzw. partiell (Si6.2) durch (3-Aminopropyl)triethoxysilan (AMEO) ersetzt wurde. In Abbildung 4.7 sind die zugehörigen Barrierewerte OTR und WVTR für die resultierenden Schichten aufgetragen.

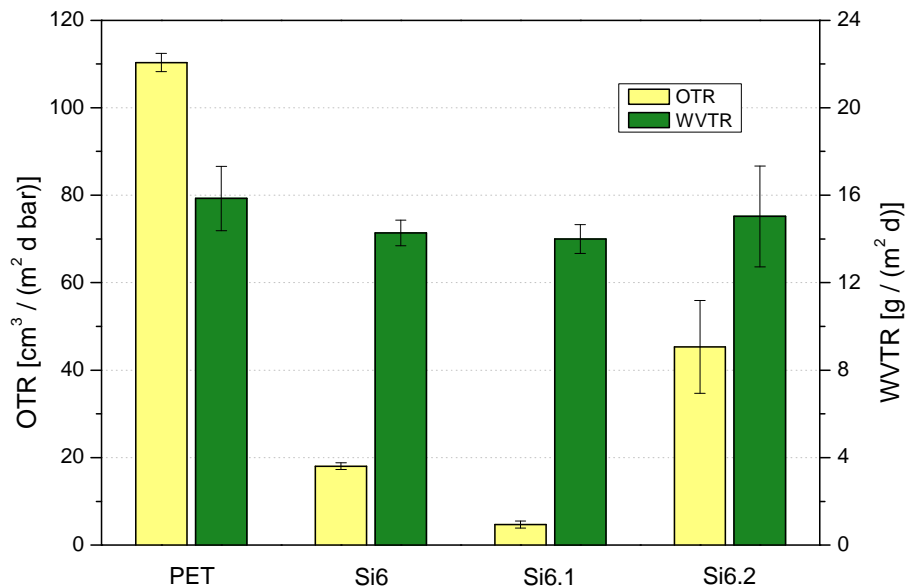


Abb. 4.7: Einfluss der Amin-Komponente auf die Sperrwirkung der resultierenden Beschichtung (Schichtdicke 1  $\mu\text{m}$ , Substrat: PET 12  $\mu\text{m}$  dick)

Durch die vollständige Substitution des AMMO gegen AMEO lässt sich die OTR erheblich reduzieren, während sich eine Mischung der Silane im Verhältnis 1 : 1 gegenteilig auswirkt. Die Senkung der OTR durch den Einsatz von AMEO bei Si6.1 resultiert vermutlich vorrangig aus der veränderten Reaktionskinetik und damit einhergehend der abweichenden Schichtmorphologie.

AMMO ist im Vergleich zu AMEO reaktiver, wodurch die Bildung von Methanol als Reaktionsprodukt der Hydrolyse in Relation zu Ethanol begünstigt wird. Da Methanol flüchtiger ist als Ethanol, erzeugt die Verwendung von AMMO tendenziell eine höhere Porosität in der Beschichtung, was ebenfalls die Durchlässigkeit fördert. Infolgedessen lassen sich mit AMEO dichtere Beschichtungen mit niedrigerer OTR erzeugen.

Die WVTR konnte erneut nicht maßgeblich beeinflusst werden, was darauf hindeutet, dass auch mit AMEO im Sol die Mikroporosität in den Sol-Gel-Beschichtungen relativ hoch ausfällt. Dennoch wurde das System Si6.1 als Basis für nachfolgende Untersuchungen und Modifizierungen genutzt.



#### 4.2.3.2 Variation der Schichtdicke

Da das Gesamtsystem möglichst dünn gehalten werden sollte, wurde die Sol-Gel-Schicht zusätzlich bezüglich der Schichtdicke optimiert. Dies soll dazu beitragen, dass der Schichtverbund einerseits mechanisch stabilisiert wird und andererseits dessen Transparenz erhalten bleibt. In Abbildung 4.8 ist die Sauerstofftransmissionsrate der prozentualen Änderung der Transmission in Abhängigkeit von der Schichtdicke für das Sol-Gel-System Si6.1 gegenübergestellt.

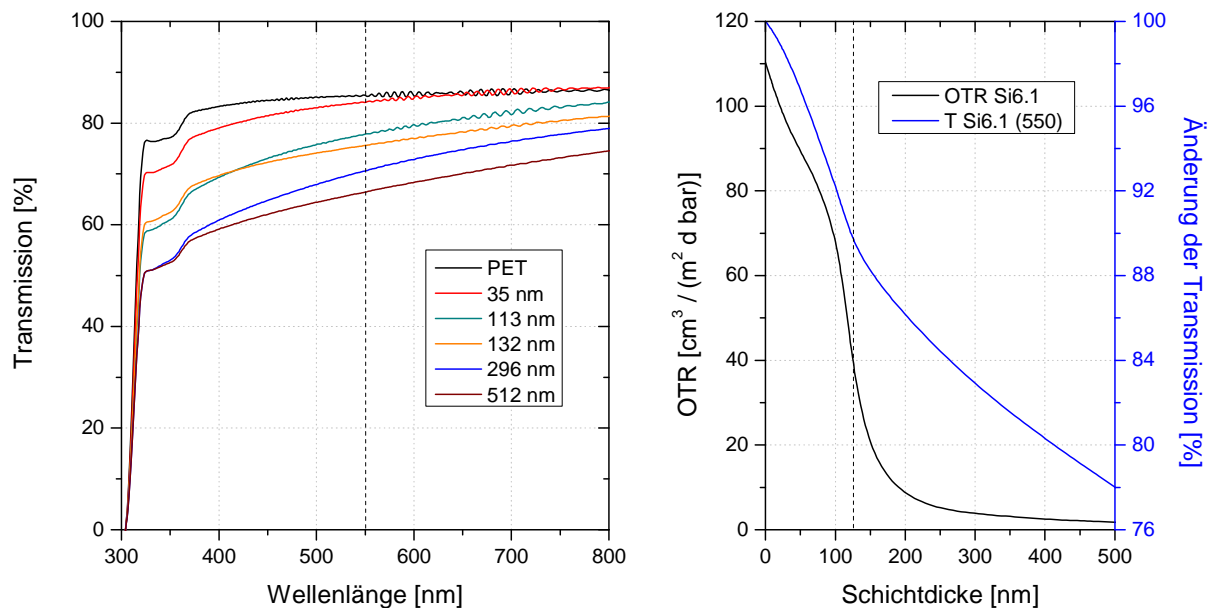


Abb. 4.8: UV/VIS-Spektren von PET mit unterschiedlich dicken Schichten aus Si6.1 (links) und Verlauf der OTR und der Transmission normiert auf PET 12 µm dick (rechts)

Die Lichtdurchlässigkeit der PET-Folie verringert sich im sichtbaren Bereich um etwa 20 % infolge der Aufbringung einer 500 nm dicken Sol-Gel-Beschichtung. Die OTR erreicht dabei einen Wert von etwa  $2 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$ . Beide Parameter hängen indirekt proportional von der Materialstärke (Gesamtdicke aus Schicht und Substrat) ab, allerdings sinkt die OTR steiler dem Minimalwert entgegen.

Eine möglichst hohe Senkung des OTR-Wertes bei geringem Transmissionsverlust lässt sich somit bei einer Schichtdicke von 125 nm erzielen. Die OTR nimmt bei dieser Dicke um 64 % ab, während die Transmission um lediglich 10 % sinkt. Die nachfolgend aufgeführten Ergebnisse beziehen sich deshalb vorrangig auf 125 nm dicke Beschichtungen (zuvor wurden überwiegend Schichtdicken von 1 µm beschrieben, Abweichungen sind explizit aufgeführt).

#### 4.2.3.3 Untersuchungen zum ABO-Gehalt

Wie bereits erwähnt, sollten Al-Komponenten zur Erhöhung der Netzwerkdicke in die Sol-Matrix mit Silanen eingebracht werden. Dazu wurde Aluminum-tri-sec-butoxid (ABO) genutzt und mit Ethylacetat (EAA) versetzt, um die Sol-Mischung zu stabilisieren.

Zur Ermittlung des optimalen ABO-Gehaltes wurde erneut eine statistische Versuchsplanung mittels des Programms Statgraphics® durchgeführt. Hierbei erfolgte eine zweistufige, simultane Variation der Faktoren ABO-Anteil  $c_{ABO}$  [wt%], Schichtdicke  $d$  [nm] und Trockentemperatur  $T_T$  [°C]. Die Trocknung erfolgte bei erhöhter Temperatur, um den Prozess zu effektivieren auch hinsichtlich einer späteren industriellen Anwendung. Eine vollständige Auflistung des Versuchsplanes sowie der Ergebnisse für die OTR und die WVTR befindet sich im Anhang.

Die Zielgrößen OTR sowie WVTR verhalten sich dabei gegenläufig hinsichtlich des einzusetzenden ABO-Anteiles und der zu nutzenden Trockentemperatur. Demnach wäre die OTR minimal, falls kein ABO zugegeben und getempert wird. Zur Minimierung der WVTR sollte hingegen möglichst viel ABO eingesetzt werden, aber keine Temperung der Beschichtung erfolgen. Dies äußert sich ebenfalls in der resultierenden Wunschfunktion oder Erwünschtheit (von engl.: desirability function) bei 80 °C für eine gleichwertige Optimierung beider Zielgrößen, welche Abbildung 4.9 enthält.

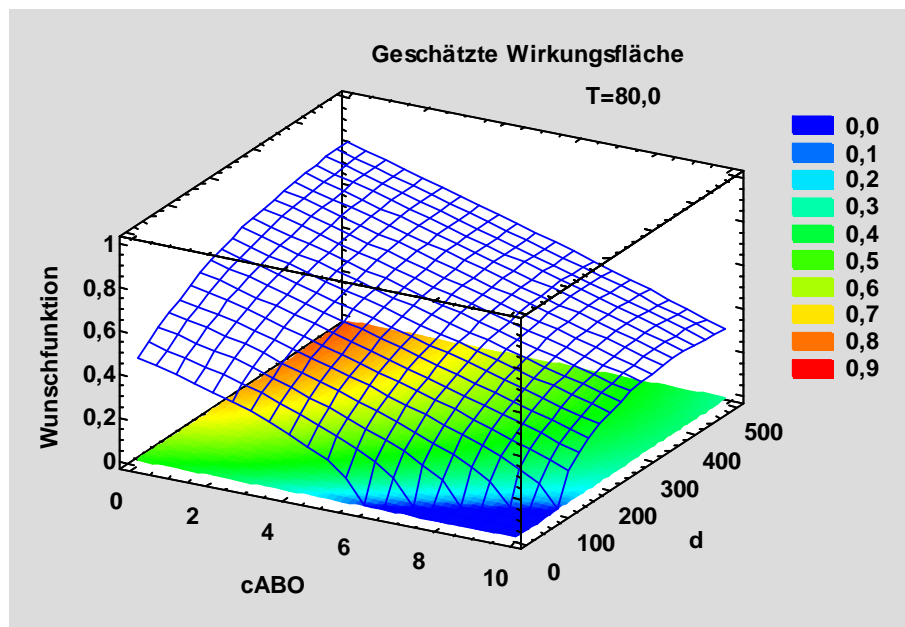


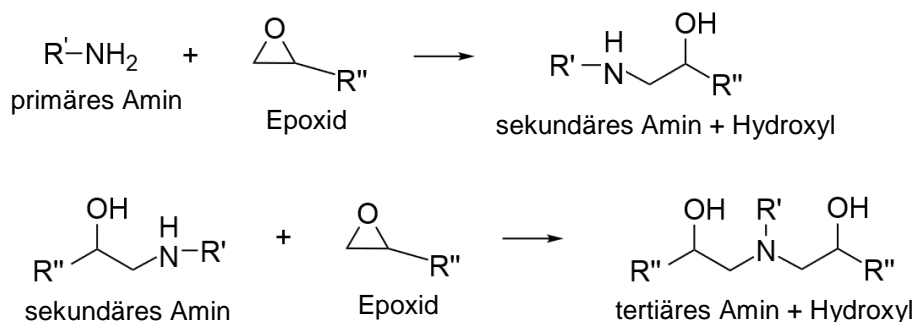
Abb. 4.9: Wunschfunktion mit erreichtem Optimum für die Zielgrößen OTR und WVTR

Die Wunschfunktion erreicht den Maximalwert bei maximaler Schichtdicke sowie Temperatur. Da sich jedoch mittlerweile die Senkung der WVTR als vordergründig erwiesen hatte und die Schichtdicke des Verbundsystems möglichst gering gehalten werden sollte, wurden aufbauend auf der DoE weitere Versuche durchgeführt.

Dabei erfolgte insbesondere eine Eingrenzung des Bereiches mit wenig ABO, dessen Anteil zwischen 0 und 0,3 wt% lag (die Schichtdicke betrug jeweils 125 nm). Eine Zugabe von wenig ABO wirkte sich demnach positiv auf die WVTR aus, während die OTR hingegen zunahm. Als Kompromiss erscheint dementsprechend ein Anteil an ABO von 0,15 wt% als sinnvoll. Mit diesem Gehalt erfolgten weitere Untersuchungen, die diese Annahme bestätigten (vgl. Abschnitt 4.2.3.5).

#### 4.2.3.4 Einbringung von Epoxid-Komponenten

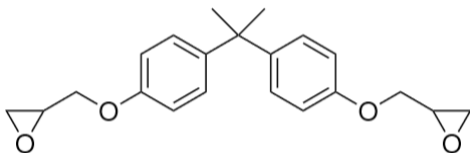
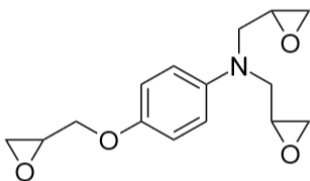
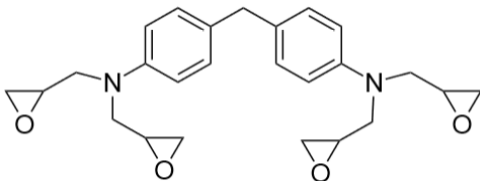
Zur Erhöhung der Flexibilität und Dichte des Gesamtnetzwerkes sollte der organische Netzwerkanteil erhöht werden, weshalb den Solen Epoxide zugegeben wurden. Diese können mit der Amin-Gruppe des Silanes (AMEO) reagieren und über eine Polyadditionsreaktion zur Vernetzung beitragen. Hierbei öffnet sich der Epoxid-Ring der Glycidyl-Gruppe durch nucleophilen Angriff des Amins. Infolgedessen bilden sich Aminoalkohol-Sequenzen, was Schema 4.1 verdeutlicht.



Schema 4.1: Polyadditionsreaktion zwischen Amin und Epoxid unter Bildung von Aminoalkoholen

Die verwendeten Epoxide unterschieden sich vorwiegend durch deren Anzahl an vernetzungsfähigen Epoxid-Gruppen. Bisphenol-A-diglycidylether (BADGE) weist zwei dieser Gruppen auf, N,N-Diglycidyl-4-glycidyoxyanilin (DGGO) drei und 4,4'-Methylenbis(N,N-diglycidylanilin) (MDGA) vier, was Tabelle 4.4 veranschaulicht.

Tab. 4.4: Chemische Struktur der eingesetzten Epoxide sowie Barrierewerte, die mit Beschichtungen aus dem dahingehend modifizierten Sol Si6.1 erhalten wurden (Substrat: PET 12 µm dick)

Epoxid	chemische Struktur	OTR [cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> d bar)]	WVTR [g / (m <sup>2</sup> d)]
Bisphenol-A-diglycidylether (BADGE)		SE1: 71,1 ± 4,3	17,3 ± 1,1
N,N-Diglycidyl-4-glycidyoxyaniline (DGGO)		SE2: 84,2 ± 8,4	19,0 ± 0,6
4,4'-Methylenbis-(N,N-diglycidylanilin) (MDGA)		SE3: 27,0 ± 6,2	15,8 ± 1,6

BADGE wurde zur Herstellung des Systems SE1, DGGO für SE2 und MDGA für SE3 genutzt, wobei deren Permeationswerte ebenfalls Tabelle 4.4 entnommen werden können. Durch die Zugabe von MDGA ließ sich die OTR hierbei am stärksten senken, während die WVTR-Werte abermals lediglich geringfügig abnahmen. MDGA weist eine Funktionalität  $f$  von vier auf ( $f = 1$  pro Glycidyl-Gruppe) und somit die höchste bei den eingesetzten Epoxiden. Die Zugabe des Aminosilanes erfolgte jeweils molar entsprechend  $f$ , d. h. bei SE3 galt MDGA : AMEO = 1 : 4.

Da die Funktionalität des Amins zwei beträgt ( $f = 1$  pro Wasserstoffatom am Stickstoff), kann von einer vollständigen Umsetzung der Glycidyl-Gruppen ausgegangen werden. Die Beschichtung mit MDGA weist demnach den höchsten organischen Netzwerkanteil auf. Dies wirkt sich wiederum positiv auf die OTR aus, da die Anzahl an Makroporen gesenkt werden kann. Eine nennenswerte Verminderung der Nanodefekte lässt sich hingegen offenbar nicht erreichen (Stagnation der WVTR).

Die Verbindungen BADGE sowie MDGA wurden weiterhin im Rahmen einer statistisch gestützten Analyse (Auswertung mittels Statgraphics®, vollständige Auflistung im Anhang) genutzt. Als Faktoren dienten die Epoxid-Komponente  $E1$  sowie  $E2$ , der Anteil an Epoxid  $cE$  und die Trockentemperatur  $T_T$  [°C] sowie als Zielgrößen die OTR und die WVTR.

Die erreichten Transmissionsraten lagen bei vergleichbaren  $T_T$  mit MDGA generell niedriger als die mit BADGE, wobei der Epoxid-Anteil unter 0,25 liegen sollte, um die Wunschfunktion zu maximieren. Das verwendete Silan (AMEO) wurde im Überschuss zugegeben, um eine vollständige Umsetzung der Epoxid-Gruppen durch das Amin über Polyaddition zu gewährleisten. Eine Trocknung bei erhöhter Temperatur erwies sich bei den genutzten Epoxiden generell als nachteilig. Infolgedessen fungierte bei weiterführenden Untersuchungen ausschließlich MDGA als Epoxid-Komponente in den Solen (SE3) und die Trocknung erfolgte vorerst bei RT.

Da zum Teil hohe Streuungen bei den OTR-Werten von SE1 - 3 auftraten, erfolgte für das Sol-System SE3 eine Überprüfung des Einflusses der Vorvernetzung. Hierzu wurde die Zeitspanne zwischen der Synthese des Soles und dessen Aufbringung auf das Substrat variiert (Alterungsdauer). Die daraus resultierende Entwicklung der Kennwerte OTR, Durchbruchzeit  $t_D$ , Löslichkeitskoeffizient  $S$  sowie Diffusionskoeffizient  $D$  ist Abbildung 4.10 zu entnehmen ( $t_D$  - Zeitspanne, die der Permeant benötigt um die Probe zu passieren).

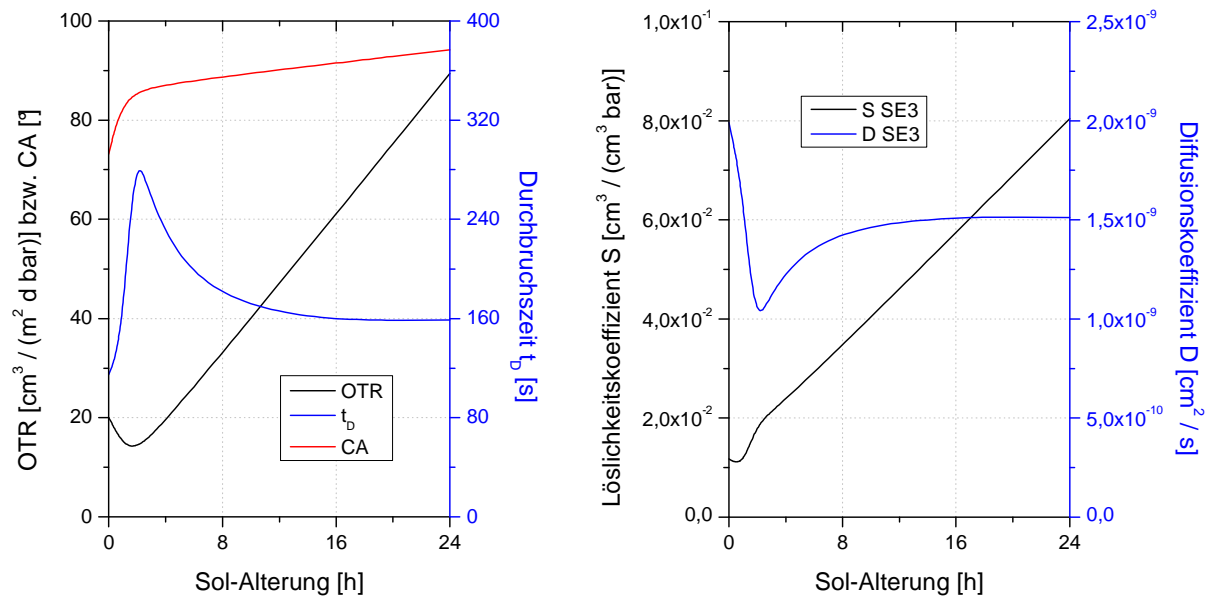


Abb. 4.10: Änderung der OTR, der Durchbruchzeit und des Kontaktwinkels (links) sowie des Löslichkeits- und des Diffusionskoeffizienten (rechts) in Abhängigkeit von der Vorvernetzungszeit in der Sol-Formulierung SE3 (Substrat: PET 12  $\mu\text{m}$ )

Nach 24 h Sol-Alterung lässt sich bei den entstandenen Schichten faktisch keine Barrierewirkung mehr gegenüber Sauerstoff nachweisen. Der Verlauf der Sauerstoffrate korreliert annähernd mit dem des Löslichkeitskoeffizienten. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Anstieg der OTR maßgeblich aus einer Abnahme der Polarität in den Schichten mit steigender Vorvernetzung resultiert.

Hierdurch können die unpolaren Sauerstoffmoleküle die Schicht zunehmend ungehinderter passieren. Ein Abgleich zur Entwicklung des Kontaktwinkels CA (von engl. Contact Angle) von Wasser auf den Proben belegt diese Annahme, da deren Oberflächen mit zunehmender Vorvernetzung hydrophober werden (vgl. Abb. 4.10, links).

Die Durchbruchzeit und der Diffusionskoeffizient verlaufen vergleichbar, aber invers. Beide bleiben nach 8 h annähernd konstant. Zuvor ist eine deutliche Zunahme der  $t_D$  resultierend aus der Abnahme des  $D$  zu verzeichnen. Diese bewirkt wahrscheinlich auch die geringe Abnahme der OTR sowie des  $S$  innerhalb der ersten 4 h nach Sol-Herstellung.

Aus IR-Untersuchungen ist bekannt, dass die Hydrolyse- sowie die Kondensationsreaktionen bei einem frisch applizierten Sol des Typs Si6.1 nach etwa 4 h nahezu abgeschlossen sind (vgl. Abschnitt 4.5.1). Die Polyadditionsreaktion zwischen einem Amin sowie einem Epoxid bedarf hingegen oftmals einer Katalyse (z. B. thermisch) [72], da diese bei RT nur sehr langsam abläuft.

Daraus lässt sich ableiten, dass die Unstetigkeit im Verlauf des  $D$  und damit einhergehend der  $t_D$  aufgrund der unterschiedlichen Reaktionskinetiken dieser parallel ablaufenden Reaktionen zustande kommt. Demnach würden sich die kolloidalen Partikel über Sauerstoffbrücken aus dem Aminosilan schneller als die quervernetzten Amin-Epoxy-Komposite bilden.

Die Ringöffnungsreaktion erfolgt bei einer Aufbringung des Sols innerhalb von 4 h primär nachträglich im Nassfilm, wodurch Unregelmäßigkeiten und Defekte rückwirkend kompensiert werden können. Der Auftrag von unpolaren und sterisch anspruchsvolleren Vorpolymerisaten führt offenbar zu Schichten

mit einer höheren Porosität und geringeren Polarität. Weiterhin könnten die vorgefertigten Strukturen durch den Auftragsprozess beschädigt werden.

Die Sole zu den Proben aus Tab. 4.4 (SE1 bis SE3) wurden allesamt innerhalb von 4 h nach deren Synthese aufgebracht, weshalb eine Vergleichbarkeit der Barrierewirkung gegeben ist. Die Streuung der Werte basiert folglich darauf, dass zum Zeitpunkt der Probenanfertigung der zuvor aufgezeigte Zusammenhang noch nicht quantifiziert war und dementsprechend nicht strikt auf die Einhaltung eines Verarbeitungsfensters geachtet wurde.

Die auf mikroskopischen Eigenschaften beruhenden Kenngrößen OTR,  $t_D$ ,  $S$  und  $D$  konnten daher mit der makroskopischen Kenngröße CA korreliert werden, die als Maß für die Polarität sowie die Rauheit der Oberfläche herangezogen werden kann. Da die applizierten Beschichtungen allerdings sehr glatt beschaffen sind, lässt sich insbesondere aus den Verläufen der OTR und des  $S$  eine Wechselwirkung zwischen der Vorvernetzung und der Polarität der Schichten nachvollziehen.

#### 4.2.3.5 Kombination von ABO und MDGA

Nachfolgend wurden die bereits gewonnenen Erkenntnisse zusammengeführt und sowohl ABO als auch MDGA einem Sol zugegeben, welches die Bezeichnung HS erhielt. Zur Ermittlung der optimalen Gehalte bei simultaner Zugabe der Netzwerkbildner wurde erneut eine statistische Versuchsplanung angewendet (Auswertung mittels Statgraphics®, vollständige Auflistung im Anhang). Die Gehalte lagen in Anlehnung an die Voruntersuchungen bei ABO zwischen 0,1 und 1,0 wt% und bei MDGA zwischen 0,2 sowie 5,0 wt%. In Abbildung 4.11 ist das resultierende Überlagerungsdiagramm bei ungewichteter Optimierung der beiden Zielgrößen OTR und WVTR dargestellt.

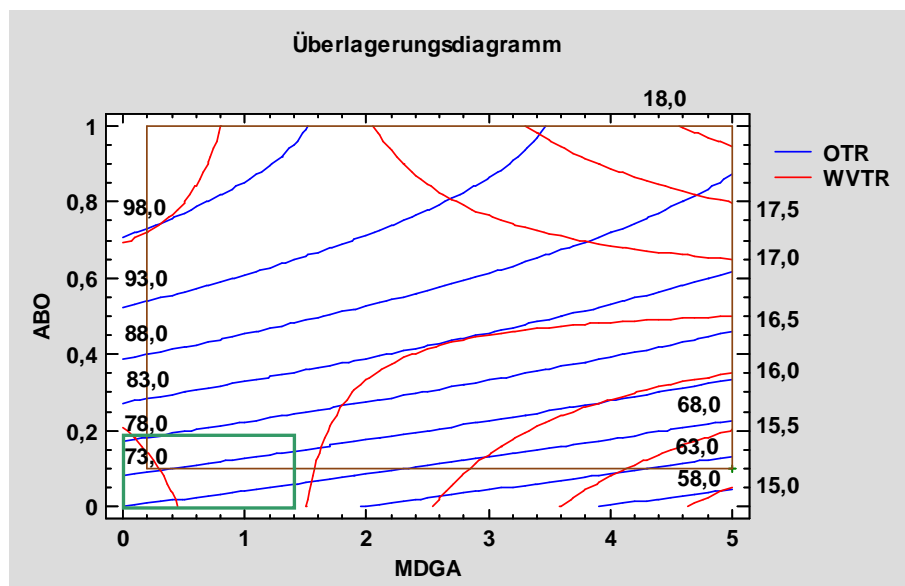


Abb. 4.11: Überlagerungsdiagramm zur Optimierung der OTR und WVTR für eine Kombination von ABO und MDGA (der Bereich von Interesse ist grün gekennzeichnet)

Gemäß der Ergebnisse der DoE sollte der MDGA-Gehalt möglichst hoch gewählt werden, allerdings nimmt hierdurch die Schichtdicke ebenso zu. Der Gehalt an ABO müsste hingegen minimal ausfallen, die Anwesenheit dieser Substanz senkt jedoch die WVTR. Als optimaler Kompromiss ergeben sich für MDGA 1,25 wt% sowie für ABO 0,15 wt% (s. grün gekennzeichnete Bereich unten links in Abb. 4.11). Dies entspricht einem molaren Verhältnis von MDGA zu den netzwerkbildenden Substanzen AMEO und ABO von 1 : 16.

Bei höheren Mengen an ABO oder MDGA trübten sich die Sole zudem weißlich bis gelblich ein. Dies basierte vermutlich auf einer Wechselwirkung zwischen dem MDGA und dem EAA als Stabilisator für ABO. Deshalb wurden parallel Versuche mit anderen Lösungsmitteln durchgeführt. Hierdurch sollte die Transparenz der Beschichtung, unter zusätzlicher Senkung der Barriewerte OTR sowie WVTR, erhalten werden.

#### 4.2.3.6 Anpassung des Lösungsmittels und des Wassergehaltes

Zur weiteren Modifikation wurden Sole mit AMEO sowie den optimierten Anteilen an ABO (0,15 wt%) und MDGA (1,25 wt%) angesetzt. Um eine Trübung der Sole und folglich auch eine Verfärbung der resultierenden Schichten zu vermeiden, wurde den Solen neben ABO mit EAA auch ein Gemisch mit Methylacetat (MeAc) bzw. Ethylacetat (EtAc) zugegeben. In Tabelle 4.5 sind die Auswirkungen davon auf die Permeationsraten verdeutlicht.

Tab. 4.5: OTR und WVTR von Beschichtungen mit verschiedenen Lösungsmitteln für das ABO-Gemisch (Substrat: PET 12 µm)

Probe	OTR	$\sigma$ OTR	WVTR	$\sigma$ WVTR
	[cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> d bar)]		[g / (m <sup>2</sup> d)]	
HS / EAA	51,7	6,8	16,8	1,7
HS / MeAc	38,8	6,0	12,1	0,0
HS / EtAc	11,4	2,2	13,8	0,7

Das Lösungsmittel hatte einen unerwartet hohen Einfluss auf die OTR, welche sich mit EtAc erheblich senken ließ. Die Abnahme beträgt bei EtAc etwa 63 % verglichen mit dem Ausgangssol Si6.1, das weder ABO noch MDGA enthält. Die WVTR verhält sich gegenläufig und nimmt im Vergleich zwischen MeAc und EtAc geringfügig zu.

EAA kann als zweiwertiger Ligand stabile Komplexe mit der Al-Komponente bilden, die sich erst bei erhöhter Temperatur umwandeln und somit als AlO<sub>x</sub> in das SiO<sub>x</sub>-Netzwerk eingebaut werden können [185-188]. Zudem liegt der Siedepunkt von EAA ( $T_B = 181$  °C) [189] über dem von MeAc ( $T_B = 57$  °C) [190] und EtAc ( $T_B = 77$  °C) [191], wodurch tendenziell mehr Lösungsmittel in den Schichten verbleibt, die bei Raumtemperatur getrocknet wurden. Da Vorversuche jedoch zeigten, dass sich das Trocknen bei erhöhten Temperaturen negativ auf die Barriereigenschaften auswirkt, wurden diese zunächst bei RT belassen.

MeAc ist leicht flüchtiger als EtAc, was die Porosität in der Beschichtung erhöht und dadurch ebenfalls die OTR. Allerdings weist MeAc, verglichen mit EtAc, eine geringfügig höhere Polarität auf, weshalb die Methylverbindung die Wasserdampfbarriere begünstigen könnte.

Sowohl mit MeAc als auch EtAc trat keine Trübung im Sol auf, wodurch hochtransparente Schichten erzeugt werden konnten. Da die Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff mit EtAc deutlich höher ausfiel als mit MeAc, wurde dieses für weiterführende Studien verwendet. Diese beinhalteten ebenfalls eine Variation des Wassergehaltes, der sukzessiv verringert wurde.

Durch die Reduzierung des molaren Verhältnisses AMEO : H<sub>2</sub>O von 1 : 3 auf 1 : 2 ließ sich die OTR nochmals um 37 % auf 7,2 cm<sup>3</sup> / (m<sup>2</sup> d bar) vermindern. Der geringere Anteil an Wasser bewirkt eine Abnahme der Hydrolysegeschwindigkeit, wodurch die Netzwerkbildung gediegener erfolgt, was die Porosität senkt. Eine weitere Verminderung des Wasseranteiles auf 1 : 1 führte zu keiner signifikanten Senkung der OTR mehr, weshalb bei weiterführenden Analysen ein zweifach molares Verhältnis von Silan zu Wasser beibehalten wurde.

Demnach entspricht eine OTR von etwa 7 cm<sup>3</sup> / (m<sup>2</sup> d bar) dem im Rahmen dieser Arbeit erreichten Minimum mit einer Sol-Gel-Einzelschicht ohne weitere Zusatzstoffe, wobei die WVTR im Vergleich zum Substrat nahezu unverändert bleibt. Die OTR ist vergleichbar mit jener von der erheblich dickeren Ausgangsbeschichtung (s. Abb. 4.7), die mit einem Sol ohne ABO und MDGA erhalten wurde.

#### 4.2.3.7 Oberflächenstruktur und optische Eigenschaften der modifizierten Schichten

Infolge der Einbringung der netzwerkbildenden Substanzen erhöht sich sowohl die Dicke als auch die Rauheit der Schichten. Dies veranschaulicht Abbildung 4.12 anhand von Aufnahmen, die mittels AFM unter Einbeziehung eines Moduls für Viskoelastisches Mapping erfasst wurden.

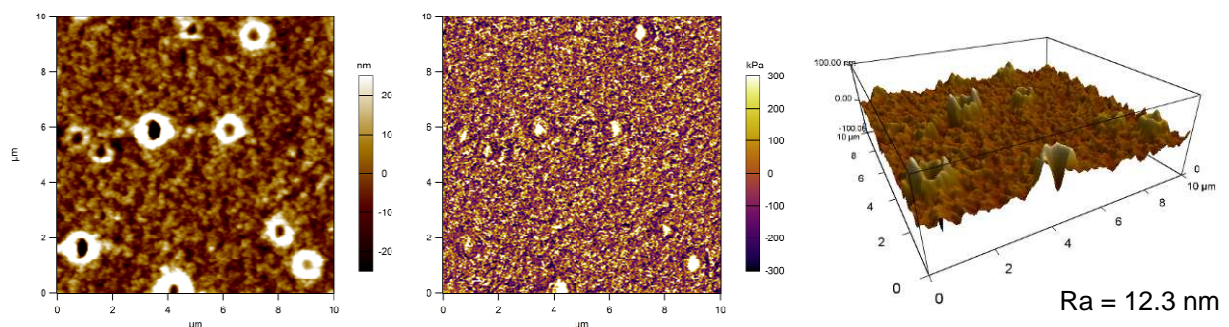


Abb. 4.12: AFM-Aufnahme der Oberfläche einer Schicht, resultierend aus einem Sol mit MDGA und ABO / EA (links), Viskoelastisches Mapping (Mitte) und 3D-Darstellung (rechts)

Für die Rauheit einer derartigen Beschichtung wurde ein Wert von 12,3 nm bestimmt, während diese für eine Schicht, die auf einem unmodifizierten Sol basiert, lediglich 0,4 nm beträgt. Darüber hinaus verursachen die zusätzlichen Netzwerkbildner kraterartige Formationen an der Oberfläche, was die effektive Schichtdicke auf bis zu 330 nm erhöht (125 nm ohne Additive).



Demgegenüber weist das Viskoelastische Mapping auf eine homogene Phasenverteilung hin, wobei nur im Kraterinneren Inhomogenitäten bei der Elastizität auftreten. Diese lassen sich wahrscheinlich auf messtechnische Artefakte zurückführen.

Dennoch fällt mit der modifizierten SG-Schicht aus dem HS-Sol die Lichtdurchlässigkeit höher aus als mit dem Bezugssystem Si6.1. Durch die Aufbringung einer Beschichtung mit ABO sowie MDGA im Sol lässt sich die Ausgangstransmission der PET-Folie sogar um 2 % übertreffen (vgl. Abb. 4.25). Die Transparenzerhöhung basiert demnach zwar auch auf der Morphologie der Beschichtung, vorrangig jedoch auf dem Brechzahlunterschied zwischen Schicht und Substrat.

Die reale Brechzahl der HS-Schicht beträgt 1,36 (Messung über Ellipsometrie) bei einer Schichtdicke von  $328 \pm 12$  nm (mittels Profilometrie bestimmt). Gemäß den Fresnel-Formeln aus den Gleichungen (2.8) sowie (2.9) ergeben sich für den idealen Brechungsindex der Beschichtung  $n_1$  und die optimale Schichtdicke  $d_{550\text{ nm}}$  die folgenden Werte:

$$n_1 = \sqrt{n_0 \cdot n_2} = \sqrt{1 \cdot 1,6} = 1,26 \quad (4.3)$$

$$d_{550\text{ nm}} = \frac{k \cdot \lambda_0}{4n_1} = \frac{3 \cdot 550\text{ nm}}{4 \cdot 1,26} = 326\text{ nm} \quad (4.4)$$

für  $n_0 = 1$  (Luft),  $n_2 = 1,6$  (PET bei 589 nm) [184],  $k = 3$  und  $\lambda_0 = 550$  nm

Da die realen sowie die idealen Wertepaare nah beieinander liegen, kann der Reflexionsgrad  $R$  des beschichteten Substrates im Vergleich zum unbeschichteten theoretisch um 4,8 % gesenkt werden:

$$R = \left( \frac{n_2 - n_0}{n_2 + n_0} \right)^2 = \left( \frac{1,6 - 1}{1,6 + 1} \right)^2 = 5,3\% \quad \text{Reflexionsgrad ohne Schicht} \quad (4.5)$$

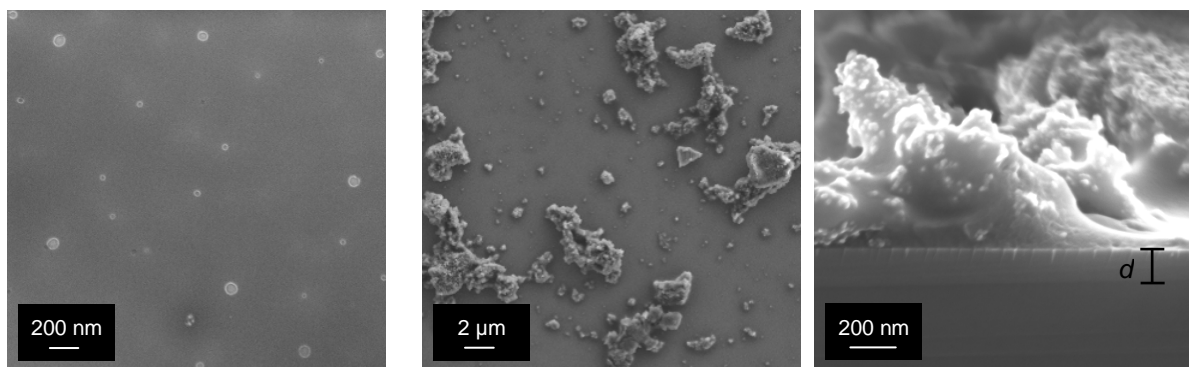
$$R = \left( \frac{n_2 \cdot n_0 - n_1^2}{n_2 \cdot n_0 + n_1^2} \right)^2 = \left( \frac{1,6 - 1,36^2}{1,6 + 1,36^2} \right)^2 = 0,5\% \quad \text{Reflexionsgrad mit Schicht} \quad (4.6)$$

Die Reflexion ließ sich in der Praxis hingegen maximal um 2 % über destruktive Interferenz verringern, wodurch die Transmission entsprechend zunahm. Die Übereinstimmung der Brechungsindizes fällt jedoch, verglichen mit anderen Beschichtungsmaterialien (z. B.  $\text{MgF}_2$  mit  $n = 1,38$ ) [75], relativ hoch aus ( $R$  mit Schicht wäre hierfür 1,4 %). Einzelbeschichtungen mit derart niedrigen Indizes sind meist mechanisch nicht ausreichend stabil, was im vorliegenden Fall allerdings nicht zutrifft. Die erreichte Senkung liegt demzufolge durchaus im Bereich dessen, was kommerzielle Systeme leisten [142].

#### 4.2.3.8 Einbringung von Nanopartikeln in Sol-Gel-Schichten

Zunächst erfolgten Versuche mit Si6.1 als Bezugssystem, in das sphärische Nanopartikel (NP) aus  $\text{SiO}_2$  mit einem mittleren Durchmesser von 20 nm eingebracht wurden. Mit diesen sollte sich gemäß Literatur die Gasdurchlässigkeit senken lassen [103]. Die OTR stieg jedoch durch die Zugabe der NP deutlich an (um bis zu 45 % im Vergleich zu Si6.1), obwohl deren Gehalt erhöht wurde.

Offenbar wird der Netzwerkaufbau durch die Einbringung der Nanopartikel beeinträchtigt, worunter die Kompaktheit der Beschichtungen leidet. Weiterhin bilden sich insbesondere bei höheren NP-Gehalten Agglomerate, deren Dimensionen weit oberhalb der Schichtdicke liegen. Dadurch ragen diese aus der Oberfläche heraus und fungieren an den Grenzflächen als Diffusionskanal. Dies lässt sich anhand der REM-Aufnahmen aus Abbildung 4.13 nachvollziehen.



Geringer NP-Gehalt ( $\varnothing = 20 \text{ nm}$ )    Oberfläche einer Schicht mit höherem NP-Gehalt (links) sowie Bruchkantendarstellung dieser Sol-Gel-Beschichtung (rechts)

Abb. 4.13: REM-Aufnahmen von Sol-Gel-Beschichtungen mit unterschiedlichem Gehalt an  $\text{SiO}_2$ -NP

Die Dicke der nanopartikelhaltigen Schichten beträgt ungefähr 150 nm, während sich die Dimensionen der Agglomerate im  $\mu\text{m}$ -Bereich befinden. Weiterführende Versuche mit anorganischen Füllstoffen (insbesondere Schichtsilikaten) führten zu ähnlichen Ergebnissen.

Hierbei wurden zunächst die Tonminerale Kaolin und Montmorillonit verwendet, die sich vordergründig bezüglich deren Schichtstruktur (Kaolin ist ein Zweischicht-Mineral und Montmorillonit ein Dreischicht-Mineral) sowie deren Aspektverhältnis unterscheiden. Durch die Einbringung der Mineralplättchen soll der Diffusionsweg innerhalb der Beschichtung verlängert werden.

Die Partikelgröße konnte bei den Schichtsilikaten präparativ bedingt jedoch nicht auf einen mittleren Durchmesser von unter 3  $\mu\text{m}$  gesenkt werden. Mit diesen Plättchenformationen war eine Herstellung von dünnen Beschichtungen mit einer hohen Barrierewirkung nicht möglich. Dabei fiel mit Kaolin in der Schicht die WVTR geringfügig niedriger aus als die des Substrates und mit Montmorillonit die OTR. Die Einbringung eines mineralischen Füllstoffes in ein Sol war dennoch möglich. Das Schichtsilikat Hectorit konnte erfolgreich in eine derartige Matrix integriert werden. Da dieses allerdings ebenso in andere Schichtsysteme eingebettet wurde, erfolgt eine diesbezügliche Beschreibung gesondert in Abschnitt 4.4.

#### 4.2.3.9 Überblick zur Barrieremodifikation bei Si6

Durch eine Anpassung der Rezeptur des Sols Si6 konnte die Gasdurchlässigkeit der resultierenden Schichten erheblich gesenkt werden. Dafür wurde die Schichtmatrix verändert und der Einfluss von weiteren netzwerkbildenden Komponenten im System untersucht. Einen Überblick zu den erreichten Permeationswerten OP und WVP liefert Tabelle 4.6.

Tab. 4.6: Gegenüberstellung der Barrierewirkung von optimierten Sol-Gel-Schichten (Transmissionsraten bezogen auf die Dicke der Beschichtung)

SG-System	Charakteristik	Dicke	OP	WVP
		[nm]	$[(\text{cm}^3 \mu\text{m}) / (\text{m}^2 \text{ d bar})]$	$[(\text{g } \mu\text{m}) / (\text{m}^2 \text{ d bar})]$
Si6 (AMMO)	Basis-Sol	1000	21,5	4176,5
Si6.1 (AMEO)	Silan geändert	125	12,3	443,0
SA (ABO)	ABO-Zugabe	100	12,2	519,9
SE3 (MDGA)	mit MDGA	150	5,4	5710,7
HS (EA, 1 : 2)	LM und H <sub>2</sub> O	330	2,5	6076,0

Aufgrund der Optimierung der Sol-Zusammensetzung lässt sich die OP der Beschichtung um 88 % reduzieren. Die WVTR wurde durch die Beschichtung kaum beeinflusst unabhängig von deren Dicke, weshalb der Berechnung der WVP jeweils ähnliche Werte zugrunde liegen. Die Veränderung des Parameters basiert demnach primär auf der Variation der Schichtdicke und ist nicht repräsentativ für die Beschichtung, sondern für das Substrat.

Lediglich mit den Schichten aus Si6.1 und SA kann die WVP von Si6 signifikant verringert werden (um bis zu 89 %). Für die in Abschnitt 3.3.2 vorgestellte Schicht aus Epoxysilan sowie Diphenylsilandiol beträgt diese näherungsweise  $200 (\text{g } \mu\text{m}) / (\text{m}^2 \text{ d bar})$ . Demnach sind die eigens applizierten Schichten wesentlich durchlässiger für Wasserdampf.

Ein OP-Wert von  $2,3 (\text{cm}^3 \mu\text{m}) / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  stellt für eine Sol-Gel-Einzelschicht allerdings bereits eine beachtliche Gasbarriere dar. Die Sauerstoffpermeationsrate liegt dennoch selbst bei den modifizierten Sol-Gel-Schichten um mindestens eine Größenordnung über der von anorganischen Beschichtungen, die mittels PVD oder CVD im Vakuum erzeugt wurden (vgl. Tab. 4.1). Insbesondere im Kontext mit der geringen Barriere gegenüber Wasserdampf besteht hier folglich weiterhin Optimierungsbedarf.

### 4.3 Nutzung der Zwillingspolymerisation für Beschichtungen

Der Einsatz von Zwillingsmonomeren ermöglicht, in Analogie zur Sol-Gel-Technologie, die Synthese von anorganisch-organischen Hybridmaterialien. Diese könnten eine interessante Alternative zu derart erzeugten Beschichtungen als flexible Zwischenschicht in einem Verbundsystem bieten, da bei deren Herstellung keine niedermolekularen Reaktionspartner eingesetzt werden müssen. Die Notwendigkeit zur Entfernung dieser Bestandteile aus der Schicht entfällt demzufolge, wodurch sich die Porosität der Beschichtung gering halten lassen müsste.

Zunächst wurden in diesem Zusammenhang die molekularen Strukturelemente der Reaktionsprodukte analysiert, die durch Kombination der ZP mit einer Polyaddition entstehen. Die ZP erfolgt dabei über das aminofunktionale Zwillingsmonomer APSI. Die Additionsreaktion wird durch die Einbringung des Epoxides MDGA eingeleitet (Mechanismus vergleichbar mit dem bei Sol SE3).

Parallel hierzu erfolgte eine Überprüfung der Verwendbarkeit von Gemischen aus APSI und MDGA als Beschichtungsmittel. Dafür mussten vorab Synthesebedingungen zur Herstellung von entsprechenden Beschichtungslösungen gefunden werden, da eine Abscheidung aus der flüssigen Phase angestrebt wurde. Die an den applizierten Beschichtungen durchgeführten Untersuchungen beinhalteten ebenso eine Erfassung der anwendungsrelevanten Eigenschaften sowie der Morphologie.

#### 4.3.1 Molekulare Strukturbildung

Durch die Polymerisationsreaktion von APSI mit MDGA können verschiedene molekulare Strukturen innerhalb eines Hybridmaterials entstehen. Erwartungsgemäß hängt deren Ausprägung entscheidend von der Stöchiometrie der Reaktanten ab [72].

Um diesen Sachverhalt eingehender zu untersuchen wurden Gemische aus APSI und MDGA mit drei unterschiedlichen molaren Verhältnissen hergestellt. Diese betrug MDGA : APSI = 1 : 1, 1 : 4 und 1 : 16 (in Anlehnung an das optimale Verhältnis bei den Sol-Gel-Schichten, vgl. Abschnitt 4.2.3.4). Die Untersuchung der Netzwerkstruktur erfolgte mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie ( $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$ ) an Monolithen. Diese wurden mit den angegebenen Monomerzusammensetzungen unmittelbar aus der Schmelze synthetisiert und liefern die in Abbildung 4.14 gezeigten Spektren.

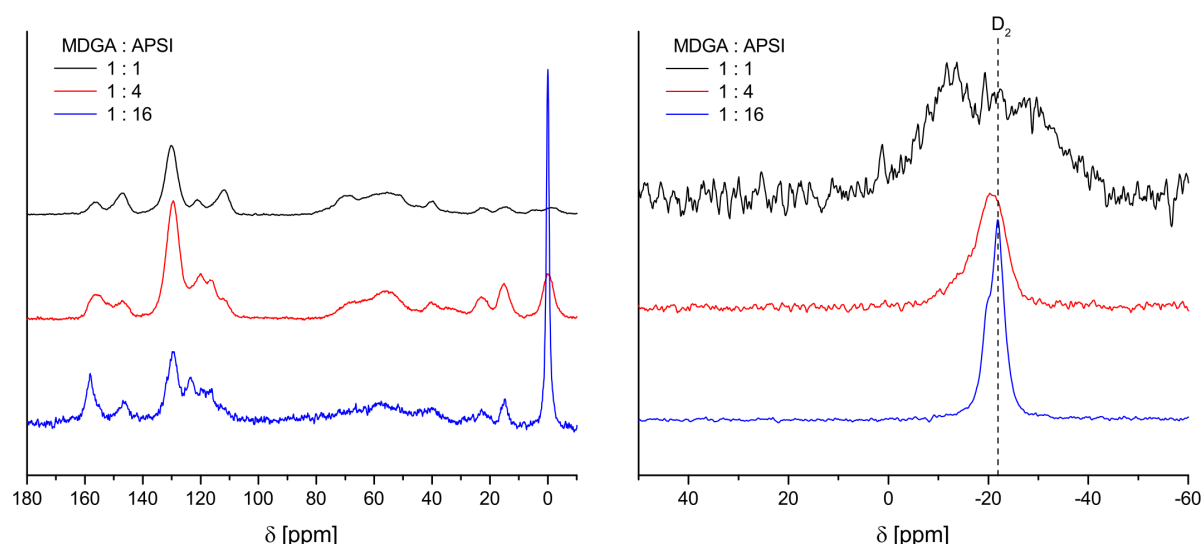
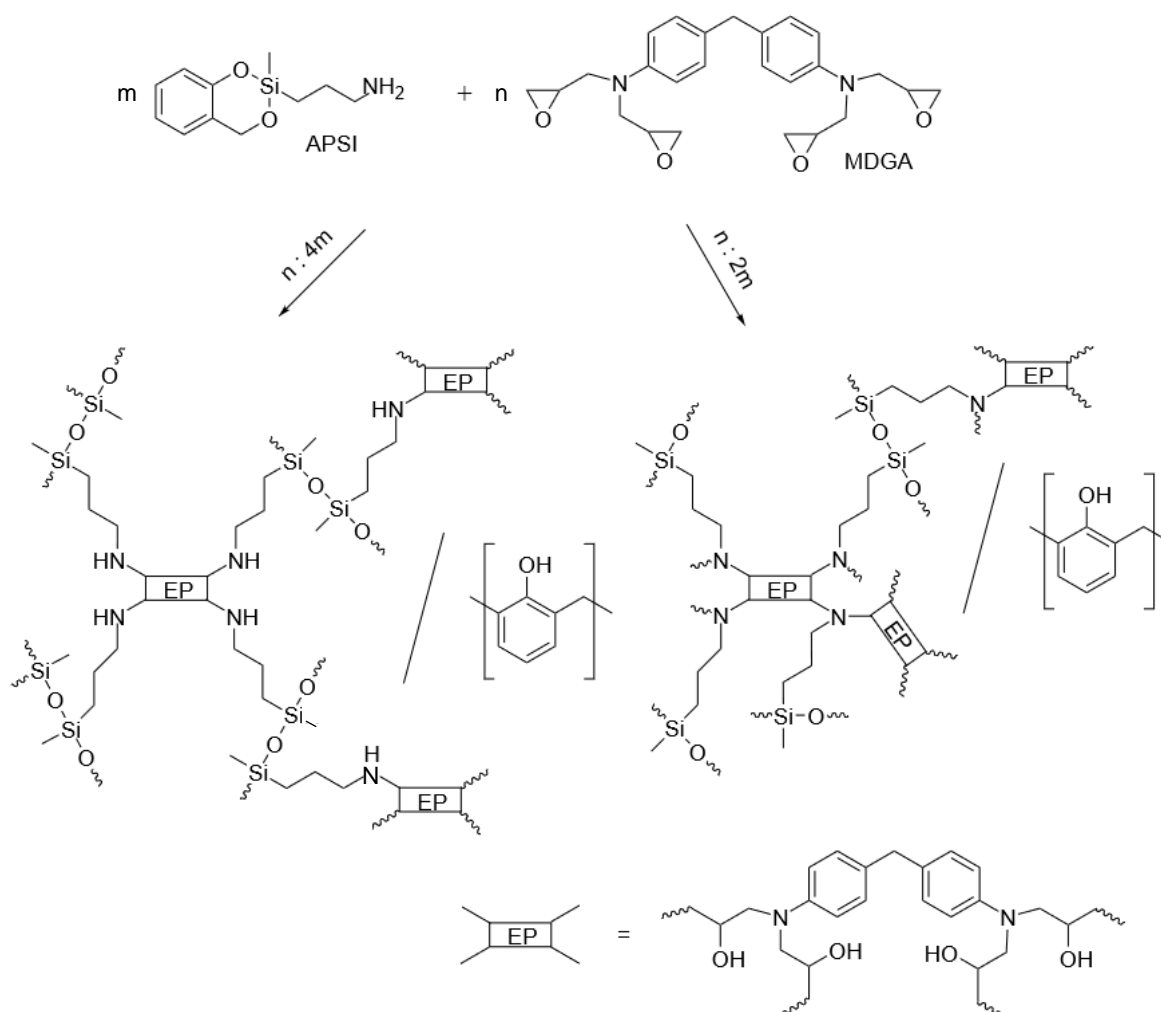


Abb. 4.14: Festkörper  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren (links) und  $^{29}\text{Si}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren (rechts) von monolithischen Hybridmaterialien aus MDGA und APSI

Diese belegen für alle drei Zusammensetzungen die Ausbildung eines ternären Hybridmaterials. Die Signale im  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum im Bereich von 110 bis 140 ppm sowie 158 ppm können einem o,o'- bzw. o,p'-verknüpftem Phenolharz zugeordnet werden. Das ausgeprägte  $^{13}\text{C}$ -Signal um

0 ppm, welches von den Si-CH<sub>3</sub>-Gruppen der Polydialkylsiloxankette stammt, beweist ebenfalls die erfolgreiche Zwillingspolymerisation. Zudem lässt sich durch das <sup>13</sup>C-NMR-Signal bei 148 ppm, das von dem aromatischen Kohlenstoffatom direkt neben dem Stickstoff vom Anilin stammt, die Addition von MDGA an APSI nachweisen. Da die Signale für unumgesetzte Epoxidringe zwischen 45 und 53 ppm nicht mehr erscheinen, kann davon ausgegangen werden, dass sämtliche Epoxid-Gruppen im MDGA mittels Ringöffnung reagiert haben.

Dies erfolgt bis zur Absättigung der NH<sub>2</sub>-Gruppen aus dem ZM ( $f = 2$ ) durch die Glycidyl-Gruppen im Epoxid ( $f = 4 \cdot 1$ ) über Polyaddition. Hierbei können sekundäre sowie tertiäre Amine entstehen, was Schema 4.2 verdeutlicht (vollständiges Schema s. Abschnitt 6.3.3).



Schema 4.2: Postulierte molekulare Strukturbildung bei der Vernetzungsreaktion von MDGA mit APSI als Funktion der stöchiometrischen Äquivalente: 1 : 4 (links) und 1 : 2 (rechts)

Bei höheren Gehalten an MDGA (oberhalb eines Verhältnisses von MDGA : APSI = 1 : 2) werden Nebenreaktionen wahrscheinlicher. Diese können an OH-Gruppen von bereits geöffneten Epoxid-Gruppen stattfinden oder an denen des Phenolharzes.

Hierdurch entstehen die zusätzlichen Signale im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (s. Abb. 4.14 rechts). Die Bande um -20 ppm verbreitert sich mit zunehmendem Epoxid-Gehalt im Hybridmaterial. Bei einem Verhältnis von MDGA : APSI = 1 : 1 erscheint neben dem  $\text{D}_2$ -Signal ein deutlicher werdendes  $\text{D}_1$ -Signal bei -17 ppm sowie ein hochfeldverschobenes Signal bei -30 ppm.

Dies belegt zusätzlich die Annahme, dass sich eine komplexe Netzwerkstruktur herausbildet, die eine Vernetzung zwischen allen drei Polymerspezies aufweist. In einer Publikation wurden vergleichbare Abläufe bei der Reaktion von APSI mit BADGE beschrieben [72].

In Übereinstimmung mit den dort gewonnenen Ergebnissen zeigen die Monolithen keine ausgeprägte Phasentrennung und die Elementverteilung erscheint im  $\mu\text{m}$ -Bereich homogen. Dies wird sowohl durch REM- als auch AFM-Aufnahmen bestätigt, was Abbildung 4.15 exemplarisch für das Verhältnis MDGA : APSI = 1 : 1 verdeutlicht.

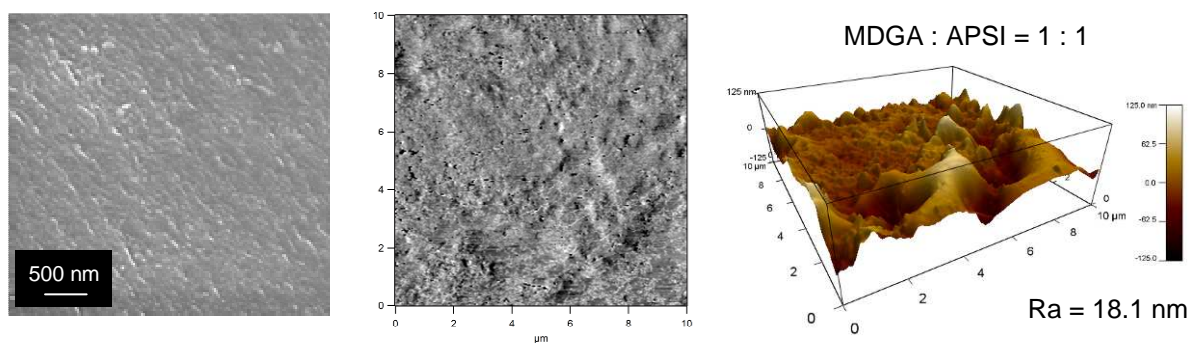


Abb. 4.15: REM-Aufnahme (links) und AFM-Aufnahmen (mittig: Phasenbild, rechts: 3D-Darstellung) eines direkt aus der Schmelze synthetisierten Monolithen (MDGA : APSI = 1 : 1)

#### 4.3.2 Beschichtungsprozess und Eigenschaften der ZP-Schichten

Um eine Beschichtungslösung abscheiden zu können, mussten zunächst geeignete Lösungsmittel für die Monomermischung gefunden werden. Da APSI wasserempfindlich ist, wurden zunächst OH-freie Reagenzien wie Dichlormethan (DCM), Dimethylformamid (DMF), Butylacetat (BuAc) und Tetrahydrofuran (THF) hinsichtlich deren Zweckmäßigkeit getestet. Nur mit DCM und BuAc konnten homogene Lösungen aus APSI und MDGA hergestellt werden. Die Mischung mit Butylacetat ließ sich allerdings besser verarbeiten, da diese langsamer verdampft und weniger gesundheitsschädlich ist als die mit DCM. Dies erwies sich auch bei der anschließenden Wärmebehandlung als vorteilhaft.

Demzufolge wurde bei sämtlichen nachfolgenden Reaktionsgemischen Butylacetat als Lösungsmittel verwendet. Derart wurden Beschichtungen mit drei verschiedenen Gehalten an MDGA und eine reine APSI-Schicht als Referenz mittels Rakelauftrag erzeugt. Hierbei entsprach das molare Verhältnis von Epoxid zu Zwillingsmonomer dem der Monolithen (vgl. vorheriger Abschnitt).

Die Barrierewirkung der ZP-Schichten wurde eingangs anhand der OTR überprüft. Nach Erhalt dieser Ergebnisse wurde auf eine Darstellung der WVTR verzichtet. Die Durchlässigkeit der ZP-Schichten gegenüber Sauerstoff stimmte unabhängig von der Zusammensetzung nahezu mit der des Substrates überein. In Abbildung 4.16 ist die OTR der optischen Transmission  $T(550\text{ nm})$  in Relation zum Anteil an MDGA gegenübergestellt.

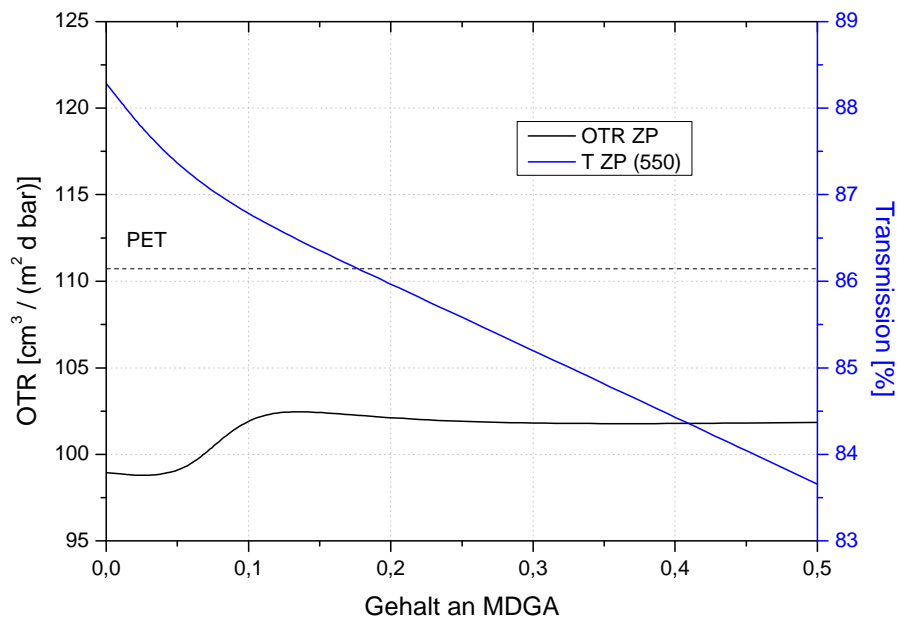


Abb. 4.16: OTR und T von Zwillingspolymerisationsschichten in Abhängigkeit vom Gehalt an MDGA (Substrat PET:  $12 \mu\text{m}$ ,  $\text{OTR} = 110,3 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$ ,  $T(550 \text{ nm}) = 86,2 \%$ )

Lediglich mit geringen Anteilen an MDGA von unter 0,07 lässt sich die OTR auf unter  $100 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  senken. Für die Transmission der ZP-Beschichtungen ist ebenfalls ein niedriger Anteil an MDGA vorteilhaft. Bis hin zu einem Wert von 0,17 liegt diese oberhalb der des Substrates.

Dies bestätigt die Resultate im Zusammenhang mit der modifizierten SG-Beschichtung (HS-Sol), da sich die ZP- und die HS-Schichten chemisch sowie strukturell ähneln (Aminopropyl-Komponente im SiO-Netzwerk und MDGA als Epoxid-Bestandteil).

Die ZP-Beschichtungen sind, im Gegensatz zu den SG-Schichten, allerdings vergleichsweise glatt (vgl. Abb. 4.17), weshalb die Rauheit in diesem Fall als wesentlicher Einflussfaktor für die Erhöhung der Transmission ausgeschlossen werden kann. Bei höheren Schichtdicken überwiegt demzufolge offenbar der Einfluss des Brechzahlunterschiedes zwischen der Beschichtung und dem Substrat.

Der ermittelte Wert für den Brechungsindex einer APSI-Schicht  $n_s(550 \text{ nm})$  liegt bei etwa 1,3 (mittels Ellipsometrie bestimmt), wobei die Schichtdicke einen Wert von  $136 \pm 11 \text{ nm}$  aufweist (Erfassung über Profilometrie). Dieses Wertepaar weicht lediglich geringfügig von den theoretischen Idealwerten von  $n_t(550 \text{ nm}) = 1,26$  und  $d_{550 \text{ nm}} = 109 \text{ nm}$  (für  $k = 1$ ) ab.

Demnach kann durch die Aufbringung einer Zwillingspolymerisationsschicht die Transmission einer PET-Folie um bis zu 2 % erhöht werden. Die Menge an zugegebenem MDGA sollte hierbei jedoch möglichst gering gehalten werden. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit hochtransparente Mehrschichtsysteme mit Barrierewirkung zu generieren, falls die ZP-Schichten ohne thermische Beeinträchtigung mittels CCVD überschichtet werden können. Da sich der Brechungsindex der APSI-Schicht näher am Idealwert befindet als jener der HS-Schicht, ist mit dieser eine höhere Transparenz im Schichtverbund zu erwarten als mit der Sol-Gel-Schicht aus dem HS-Sol.



### 4.3.3 Morphologie der Beschichtungen

Sowohl der Verlauf der Sauerstoffbarrierewirkung als auch der der Transparenz in Abhängigkeit vom MDGA-Gehalt lässt sich anhand der Morphologie der Schichten nachvollziehen. Diese unterscheidet sich erheblich von der in den Monolithen, was die AFM-Aufnahmen aus Abbildung 4.17 belegen.

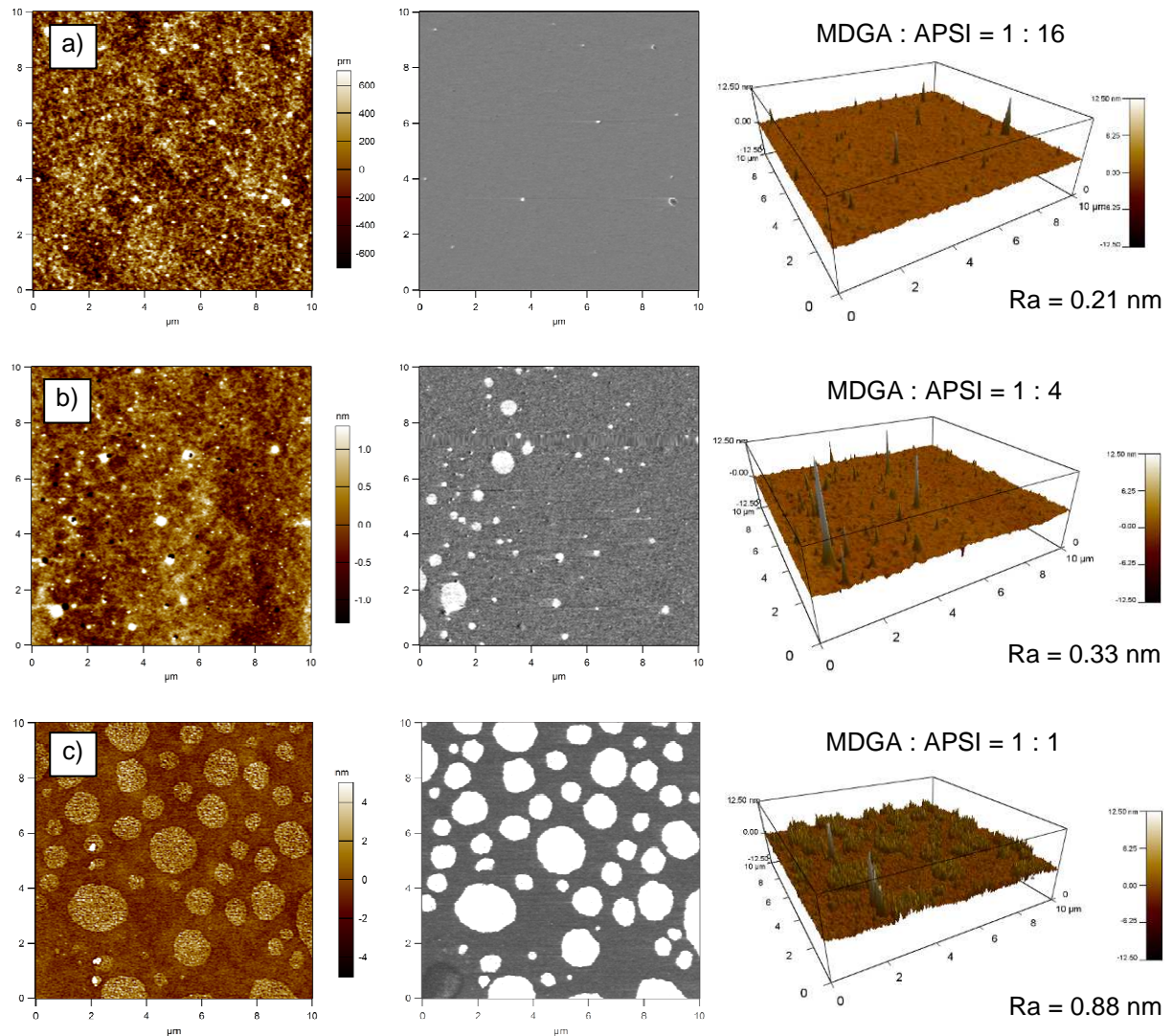


Abb. 4.17: AFM-Aufnahmen der Oberfläche (links), Phasenbild (mittig) und 3D-Darstellung (rechts) von a) molares Verhältnis MDGA : APSI = 1 : 16, b) 1 : 4 und c) 1 : 1

Die Rauheit der Beschichtung nimmt mit steigendem MDGA-Gehalt und folglich sinkendem Anteil an APSI zu. Dies ist überwiegend darauf zurückzuführen, dass sich die Domänen der Phasenseparation ebenfalls ausweiten, wobei insbesondere die grobe, sphärisch ausgeprägte Phase auf bis zu 6  $\mu\text{m}$  im Durchmesser anwächst. Im Phasenbild der Beschichtung mit dem Verhältnis 1 : 4 tritt allerdings eine Nebenphase auf, die in der Oberflächendarstellung nicht abgegrenzt werden kann. Dies deutet darauf hin, dass sich diese Phase lediglich aufgrund der Härte von der Matrix unterscheidet. Die Schicht mit dem geringsten Anteil an Epoxid wirkt am kompaktesten, homogensten und glattesten.



Falls die Reaktanten in BuAc gelöst und nicht direkt vermischt werden, verläuft die Polymerisation offenkundig sequentiell. Hierbei scheint die Polyaddition zwischen dem primären Amin des ZM und den Glycidyl-Gruppen am Epoxid bei RT schneller abzulaufen, wodurch die Ringöffnung bereits bei der Herstellung der Beschichtungslösung erfolgen kann.

Die ZP-Reaktion wird hingegen erst thermisch beschleunigt, nachdem die Lösungen nasschemisch aufgebracht wurden. Demnach können Nebenreaktionen mit vorvernetzten Copolymeren stattfinden, die sich u. U. nicht vollständig zu Homopolymeren gemäß des ZP-Prinzipes umsetzen (vgl. Schema 4.2). Das heißt, dass Amin-Epoxy-Komposite in der Beschichtungslösung entstehen können, die dann die Bildung des Polysiloxans und des Phenolharzes beeinträchtigen, während der Nassfilm trocknet. Daraus resultieren Mischphasen, welche einzelne Domänen in der Matrix der ZP-Schichten erzeugen. Dies würde das Verhalten bis zu einem molaren Anteil an MDGA von vier erklären.

Basierend auf den NMR-Ergebnissen werden Nebenreaktionen zwischen den Epoxid-Komponenten mit zunehmendem Gehalt an MDGA wahrscheinlicher. Sobald sämtliche Amin-Gruppen durch die Glycidyl-Gruppen abgesättigt sind, können ungeöffnete Epoxidringe mit zuvor durch die Ringöffnung gebildeten OH-Gruppen reagieren. Dies führt offenbar zur Bildung weiterer Phasen, die sich auch von der Morphologie her vom Grundmaterial unterscheiden.

Die Oberflächenstruktur von Beschichtungen mit höheren Gehalten an MDGA (Probe 1 : 4 und 1 : 1) weicht demnach signifikant von der einer Schicht ohne Epoxid ab. In Abbildung 4.18 ist dies anhand von AFM-Aufnahmen einer Beschichtung unterlegt, die ausschließlich mit APSI gebildet wurde.

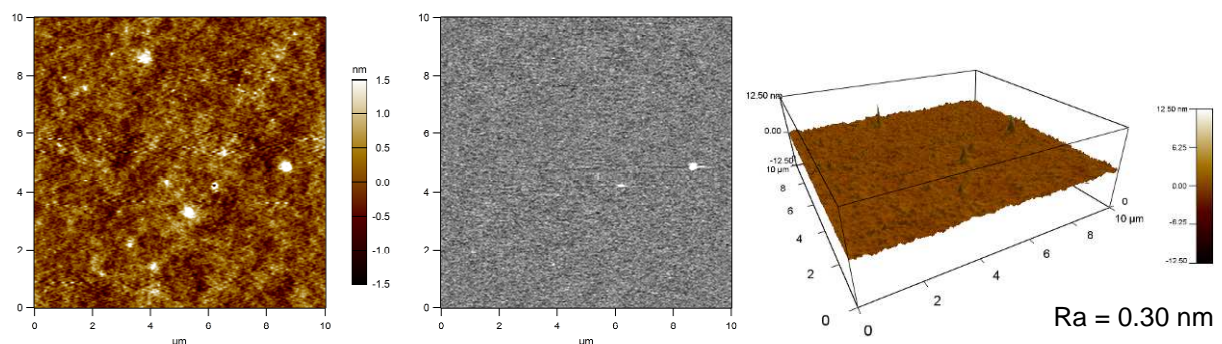


Abb. 4.18: AFM-Aufnahmen der Oberfläche (links), Phasenbild (mittig) und 3D-Darstellung (rechts) einer reinen APSI-Schicht

Dies stützt die Annahme, dass bereits geringe Mengen an Epoxid-Komponente in der Beschichtungslösung die Reaktionskaskade entscheidend beeinflussen können. Dies wirkt sich wiederum auf die Eigenschaften der entstehenden Beschichtungen aus. Die Schichtdicke nimmt ebenso mit steigendem MDGA-Gehalt zu. Diese beträgt 136 nm für die Proben mit der Schicht aus APSI, 165 nm für 1 : 16, 193 nm für 1 : 4 und 387 nm für 1 : 1.

Begleitend zu den mikroskopischen Untersuchungen wurde die Struktur und die Zusammensetzung der ZP-Schichten mittels XPS sowie IR-Spektroskopie analysiert. Als Proben fungierten hierbei reine

APSI-Schichten und Beschichtungen gemäß Abschnitt 4.3.2. In Abbildung 4.19 sind die zugehörigen XPS-Spektren dargestellt.

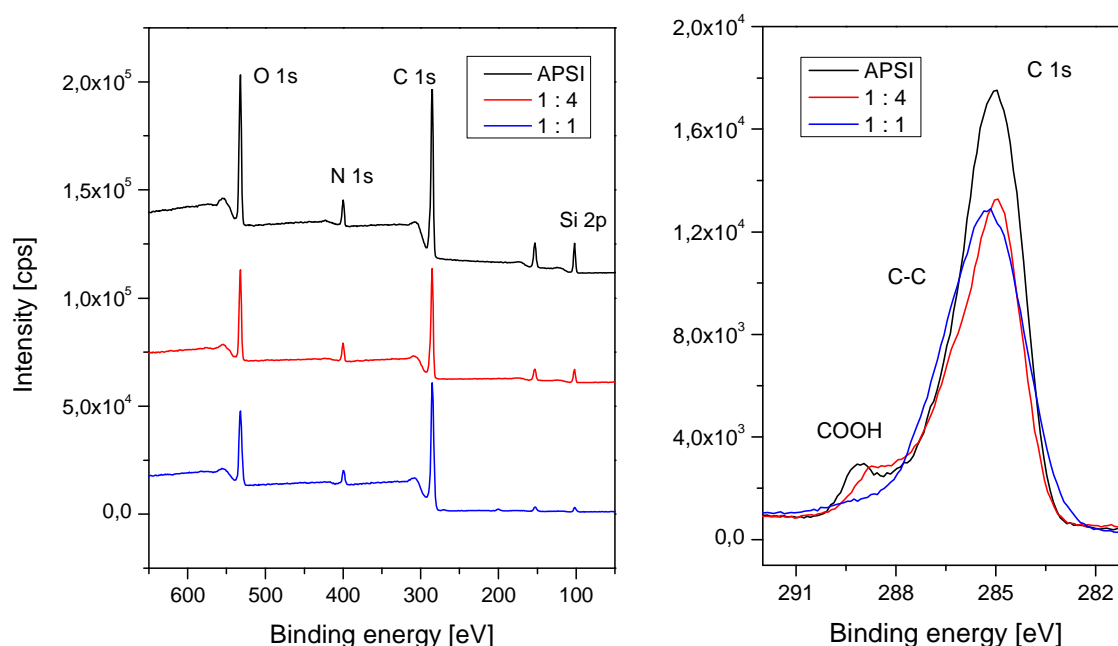


Abb. 4.19: Ergebnisse der XPS-Analyse: Ausschnitt aus den Übersichtsspektren der hybriden Schichten (links) und Detailspektren von C 1s (rechts)

Aus den Peaks der Hauptkomponenten O 1s (532 eV), N 1s (400 eV), C 1s (285 eV) und Si 2p (102 eV) wurden die entsprechenden atomaren Anteile in den Beschichtungen (APSI, 1 : 4, 1 : 1) bestimmt. In Tabelle 4.7 sind diese den aus den Summenformeln berechneten (Index „theo“) gegenübergestellt.

Tab. 4.7: Quantitative Elementzusammensetzung gemäß der XPS-Spektren für die hybriden ZP-Schichten sowie Gehalte entsprechend der Summenformeln der Reaktionsprodukte

element [at%]	APSI	APSI <sub>theo</sub>	1 : 4	1 : 4 <sub>theo</sub>	1 : 1	1 : 1 <sub>theo</sub>
O 1s	19,8	13,3	18,7	13,2	15,6	13,0
N 1s	5,4	6,7	6,3	6,6	5,3	6,5
C 1s	67,2	73,3	69,5	75,5	76,9	78,3
Si 2p	7,3	6,7	5,6	4,7	2,3	2,2

Der Sauerstoff- und der Siliziumgehalt sinken mit steigendem Anteil an MDGA, während der Gehalt an Kohlenstoff zunimmt. Den höchsten Stickstoffgehalt weist die Probe 1 : 4 auf, wobei der in der Probe APSI nahezu mit dem von 1 : 1 übereinstimmt.

Diese Tendenzen entsprechen zumindest prinzipiell den theoretischen Werten, die sich anhand der Summenformeln in Abwesenheit von MDGA (APSI<sub>theo</sub>, wenn lediglich Amin und Phenolharz über eine ZP entsteht) sowie bei partieller (1 : 4<sub>theo</sub>) oder vollständiger Vernetzung (1 : 1<sub>theo</sub>) damit ergeben (vgl. Schema 4.2). Mit Ausnahme des Stickstoffgehaltes, da dieser kontinuierlich, jedoch nur geringfügig

abnehmen sollte. Dies könnte auf sauerstoffhaltige Verunreinigungen zurückzuführen sein, die einen vergleichsweise niedrigeren Kohlenstoffgehalt bewirken (s. Abb. 4.19, rechts). Hierdurch erhöht sich ebenso der Messfehler für die Verteilung auf die anderen Komponenten.

Die entsprechenden IR-Spektren enthält Abbildung 4.20 und die zugehörige Zuordnung der Banden ist Tabelle 4.8 zu entnehmen.

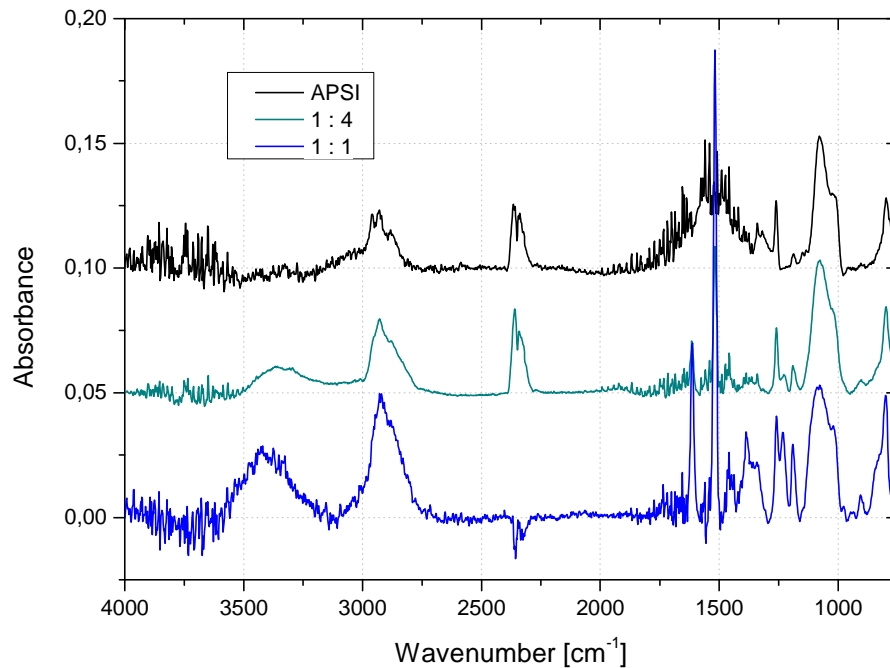


Abb. 4.20: IR-Spektren von ZP-Schichten im Bereich von 4000 - 600  $\text{cm}^{-1}$  (normalisiert auf die Si-O-Si-Schwingung)

Tab. 4.8: Hauptbanden der IR-Spektren und assoziierte Schwingungen

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bandenform	Schwingung
3600 - 3150	w - m (b)	$\nu(\text{OH})$ , C-OH
3000 - 2875	w - m (b)	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ , $\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3$
2875 - 2750	w - m (b)	$\nu_{\text{sym}}(\text{C-H})$ , $\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3$
2390 - 2280	m	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ aus der Luft
1650 - 1550	w - m (s)	$\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat, $\delta(\text{N-H})$
1550 - 1490	m - s (s)	$\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat, $\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$ , $\text{CH}_2$ , $\delta(\text{N-H})$
1430 - 1290	w - m (b)	$\nu(\text{C-N})$
1290 - 1160	w - m (b)	$\delta(\text{Si-CH}_3)$ , $\nu(\text{C-N})$
1160 - 970	m (b)	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ , Schulter durch Substituenteneffekt im Polysiloxan
870 - 770	w - m	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ , $\nu(\text{Si-C})$ , $\delta(\text{Si-O-Si})$
Bandenform	w - weak, m - medium, s - strong, (b) - broad, (s) - sharp	

Durch Zwillingspolymerisation mit reinem APSI bilden sich lediglich ein Polysiloxan mit einer primären Amin-Gruppe sowie ein Phenolharz. Daher ist der OH-Gehalt sehr gering ( $3600 - 3150 \text{ cm}^{-1}$ ) und im Spektrum erscheinen hauptsächlich Alkyl-Banden ( $3000 - 2750 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie Si-Peaks ( $1250 \text{ cm}^{-1}$  und  $1160 - 970 \text{ cm}^{-1}$ ).

Die Anzahl der OH-Gruppen steigt mit zunehmendem Anteil an MDGA infolge der Öffnungsreaktion zwischen Amin und Epoxidring. Durch die Einbringung von MDGA erhöht sich zudem der organische Netzwerkanteil im Hybridsystem. Dies lässt sich anhand der Zunahme der beiden Aromaten-Peaks ( $1610$  and  $1520 \text{ cm}^{-1}$ ) nachvollziehen, aber auch durch die bei den Alkyl-Banden.

Ebenso ändert sich die Ausprägung der Si-O-Si-Bande, was sich auf die stetig anwachsende Schulter ( $1020 \text{ cm}^{-1}$ ) zurückführen lässt. Diese ist repräsentativ für den Grad der organischen Substitution des Polysiloxanes, wodurch sich auch der Si-C-Peak ( $800 \text{ cm}^{-1}$ ) vergrößert. Darüber hinaus spalten sich die NH- ( $1650 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie CN-zugehörigen Banden ( $1430 - 1160 \text{ cm}^{-1}$ ) auf und verlagern sich, da mit zunehmendem MDGA-Gehalt sekundäre sowie tertiäre Amine gebildet werden.

Beide Methoden belegen die Vermutungen, die basierend auf den NMR-Spektren aufgestellt wurden, wonach der Anteil des organischen Netzwerks mit steigendem MDGA-Gehalt zunimmt. Des Weiteren werden verstärkt sekundäre und tertiäre Amine gebildet sowie Nebenreaktionen gefördert. Hierdurch entstehen Phasenseparationen, die mikroskopisch nachgewiesen werden können.

#### 4.4 Einbringung von Hectorit in Einzelschichten

Die potentielle Barrierewirkung von Hectorit und anderen Schichtsilikaten (z. B. Montmorillonit) wurde bereits hinlänglich in der Literatur beschrieben (vgl. Abschnitt 3.3.2). Erste Versuche zur Einbringung der Schichtsilikate in Sole bzw. von Kaolin und Monmorillonit in wässrige oder organische Medien verliefen nicht sehr vielversprechend (vgl. Abschnitt 4.2.3.8).

Die Integration des Schichtsilikats in die Sol-Matrix stellte folglich eine große Herausforderung dar, da diese meist mit vielen Polymermatrizes unverträglich sind. Daher müssen die Schichtsilikate zunächst organophil oder quellbar im organischen Medium (*Organophilisierung*) gemacht werden, was bspw. über Ionenaustausch erfolgen kann [192]. Durch ein Quellmittel können die elektrostatischen Kräfte zwischen den Schichtstapeln kompensiert werden und das Silikat spaltet sich in einzelne Schichten auf (*Delamination*). Dies erleichtert das Eindringen des Stabilisators (*Interkalation*), wodurch einzelne Plättchen abgelöst werden können (*Exfoliation*).

Diese enthalten jedoch meist geringe Mengen an Restwasser nach dem Phasentransfer (Überführung der wässrigen Lösung in ein organisches Lösungsmittel). Hierdurch wird wiederum die Hydrolyse des Silanes begünstigt, was die Stabilität der Sole beeinträchtigt. Über eine Senkung des Wassergehaltes kann dieser Effekt minimiert werden, weshalb eine Reduzierung des Anteiles auf 1 : 2, in Anlehnung an die Resultate im Zusammenhang mit der Barrierewirkung erfolgte (vgl. Abschnitt 4.2.3.6). Hiernach ließen sich stabile Systeme mit Hectorit herstellen, was nachfolgend eingehender beschrieben ist. Für sämtliche Substanzgemische mit dem Schichtsilikat wurde ein synthetischer Hectorit (Hec) mit einer Zusammensetzung von  $[\text{Na}_{0.96}]^{\text{inter}}[\text{Mg}_{5.14}\text{Li}_{0.94}]^{\text{oct}}[\text{Si}_8]\text{O}_{20}\text{F}_4$  in der Elementarzelle gemäß der Literatur verwendet (Aspektverhältnis der Plättchen  $\sim 25.000$ ) [192-194].

#### 4.4.1 Integration von Hectorit in eine Sol-Gel-Schicht mit Barrierewirkung

Trotz der beschriebenen Problematik konnte das Schichtsilikat Hectorit letztendlich erfolgreich in eine SG-Schicht eingebettet werden. Dies erfolgte durch die Verwendung eines Gemisches aus Hec mit Acetonitril (MeCN).

In diesem Zusammenhang wurde zunächst eine Kombination mit Si6.1 als Bezugssystem und Hec hinsichtlich der Barrierewirkung analysiert (S6H). Hierbei erfolgte eine sukzessive Steigerung des Hec-Gehalts bis hin zu 1 wt%, wodurch sich die Verläufe für die OTR und die WVTR aus Abbildung 4.21 ergaben.

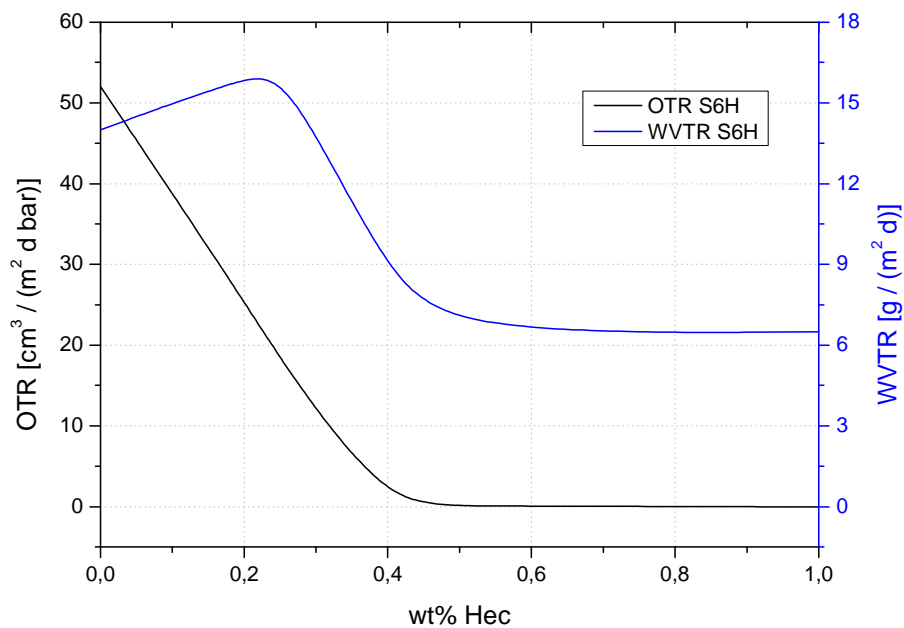


Abb. 4.21: Abhängigkeit der Transmissionsraten von Si6.1 vom Gehalt an Hectorit

Die Barriere gegenüber Sauerstoff fiel bereits bei 0,5 wt% Hec derart hoch aus, dass die Messgrenze des hausinternen Verfahrens erreicht wurde. Die Wasserdampfdurchlässigkeitsrate ließ sich ebenfalls von etwa 15 auf 6,4 g / ( $\text{m}^2 \text{ d}$ ) reduzieren. Somit konnte erstmals ebenso die WVTR der Folie über die Aufbringung einer Sol-Gel-Einzelschicht signifikant gesenkt werden.

Der leichte Anstieg der WVTR bei geringen Gehalten an Hec resultiert höchstwahrscheinlich aus der unzureichenden Ausrichtung einzelner Mikroplättchen in der Schicht. Diese fungieren dann als Pfade bevorzugter Diffusion und erhöhen die Gesamtdurchlässigkeit. Der Effekt nimmt zunehmend durch die gegenseitige Beeinflussung von mehreren, versetzt angeordneten Plättchen ab.

Allerdings erwies sich vorläufig nur ein Hec-Gehalt von unter 0,5 wt% als zweckmäßig, da andernfalls die Haltbarkeit der Sole bzw. die mechanische Stabilität der Schichten zu gering ausfiel. Der optimale Kompromiss aus sämtlichen Zielparametern (Verarbeitbarkeit, Schichtqualität und Gasbarriere) ergab sich bei 0,4 wt% Hec. Dieser Gehalt wurde für weiterführende Untersuchungen genutzt, wobei deren Analyse z. T. extern erfolgte (vgl. Abschnitt 4.6).

#### 4.4.2 Struktur der hybriden Sol-Gel-Schicht mit Hectorit

Die Struktur der Beschichtungen wurde mittels AFM sowie REM erfasst, wobei die AFM-Aufnahmen vorrangig Aussagen zu deren Topografie liefern sollten. Die REM-Untersuchungen wurden primär zur Detektion der chemischen Zusammensetzung bzw. Darstellung der Elementverteilung durchgeführt (EDX von engl. energy dispersive X-ray spectroscopy). Die Oberflächenbeschaffenheit der Schichten wirkt bei beiden Methoden vergleichbar, was Abbildung 4.22 zu entnehmen ist.

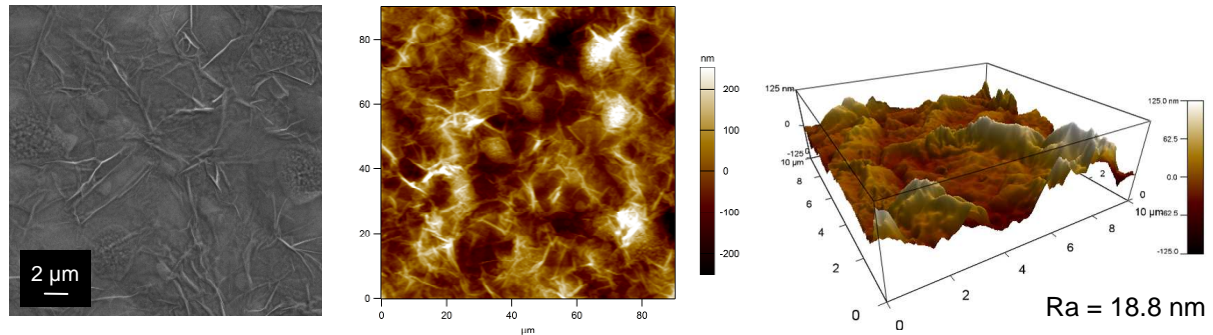


Abb. 4.22: REM-Aufnahme (links) und AFM-Aufnahme der Oberfläche (mittig) sowie 3D-Darstellung (rechts) einer Sol-Gel-Schicht mit 0,4 wt% Hec

In den Schichten sind Aufwerfungen und kupelartige Gebilde erkennbar, durch die die Beschichtung wesentlich rauer wird (ohne Hec: 0,4 nm, vgl. Abb. 4.6). Die Einbringung von Hec bewirkt ebenso eine Eintrübung im Vergleich zur Basisschicht. Auch die Schichtdicke wird erheblich durch den Hec-Gehalt beeinflusst, da diese durch die Plättchen und deren Ausrichtung vorgegeben wird.

Diese weisen Abmaße von etwa 20 µm zu 1 nm auf, wodurch sich ein Aspektverhältnis von ~ 25.000 ergibt [192]. Daher schwankt die Schichtdicke zwischen 140 nm für geringe Hec-Gehalte und 300 nm bei einem hohen Anteil (die Dicke der Ausgangsschicht ohne Hec beträgt etwa 125 nm). Die relativ geringe Schichtdicke setzt jedoch eine annähernd parallele Ausrichtung sowie hohe Aufspaltung der Silikatschichten voraus.

Wie bereits erwähnt, werden die einzelnen Schichten im Silikat vorrangig durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten [193]. Demzufolge müssen die Partikelstapel im Pulver zunächst delaminiert und stabilisiert werden, um eine verarbeitbare Beschichtungslösung herstellen zu können. Dies ließ sich für ein Gemisch mit MeCN als Lösungsmittel erfolgreich umsetzen, welches vereinzelte Mikroplättchen in einer Größenordnung von 10 bis 20 µm enthält. Anhand der REM-Aufnahmen aus Abbildung 4.23 lässt sich dies nachvollziehen.

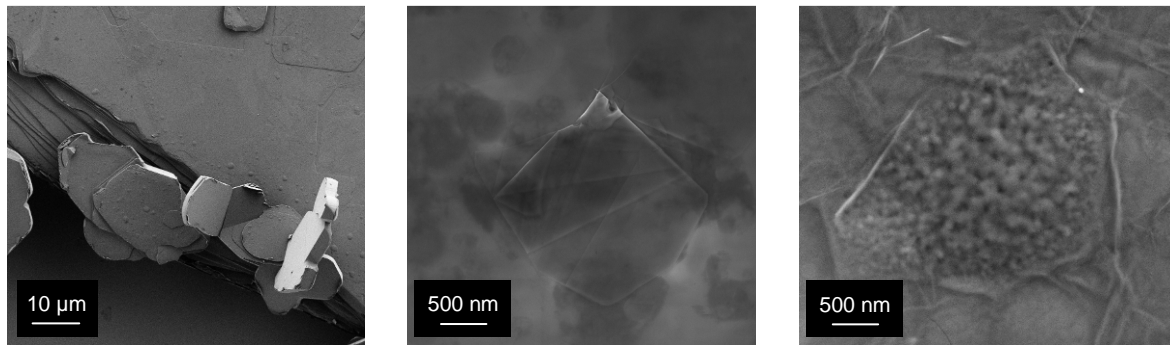


Abb. 4.23: REM-Aufnahmen von Hec-Pulver (links), Hec modifiziert und in MeCN gelöst (mittig) sowie Struktur in einer Sol-Gel-Schicht mit Hec (rechts)

In Abbildung 4.24 sind EDX-Spektren von hectorithaltigen Proben (vgl. Abb. 4.23) und XPS-Spektren von der Oberfläche einer SG-Schicht mit Hectorit sowie von deren Innerem dargestellt, um jeweils die chemische Zusammensetzung zu ermitteln.

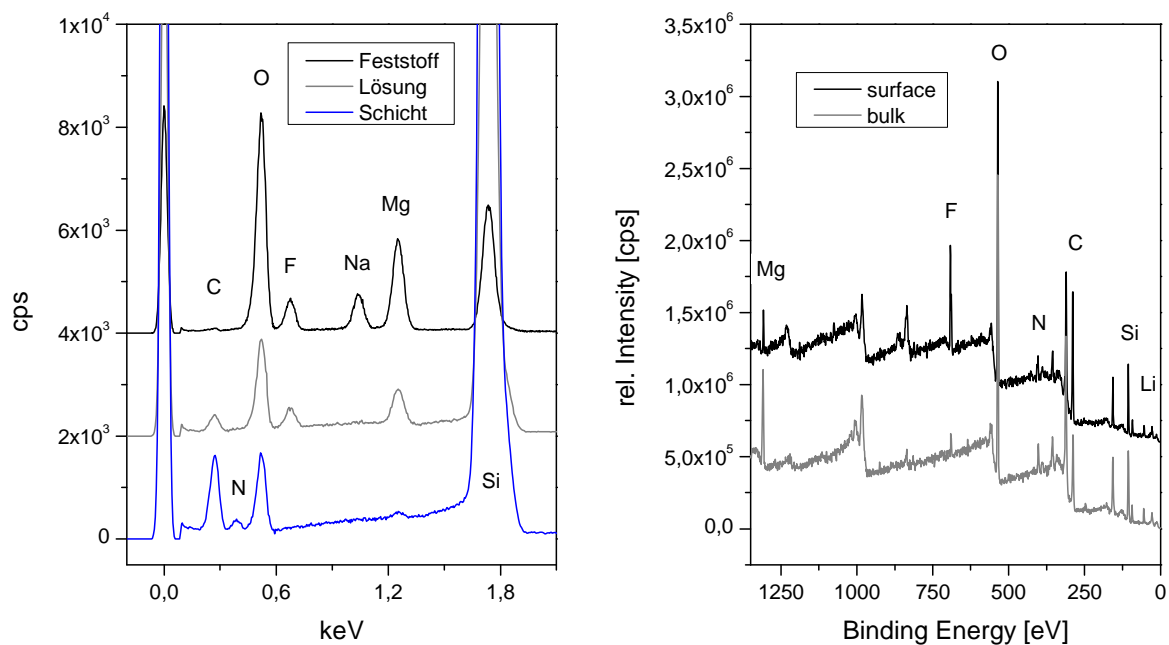


Abb. 4.24: EDX-Spektren von Proben mit Hec (links) sowie XPS-Übersichtsspektren von der Oberfläche und im Inneren einer SG-Schicht mit Hectorit (rechts)

Die EDX-Analyse am Pulver lieferte sämtliche Hauptbestandteile des Mineralen bis auf Li, da dieses unterhalb der Nachweisgrenze der Messmethode liegt. In dem Gemisch aus Hec und MeCN befinden sich vereinzelte Plättchen, wodurch der Gehalt an charakteristischen Bestandteilen vergleichsweise geringer ausfällt.

In der Sol-Gel-Beschichtung können lediglich noch Spuren von Mg gefunden werden, unabhängig von der Messposition. Deshalb ist eine lokale Analyse der kupelartigen Oberflächenstrukturen mit diesem Verfahren nicht durchführbar (s. Abb. 4.23, rechts). Die Gehalte an C sowie N steigen in der Schicht



allerdings aufgrund der Aminopropylgruppe im Silan deutlich an (der hohe Si-Peak um 1,7 keV lässt sich auf den Einfluss des Substrates zurückführen).

Ergänzende Untersuchungen zur EDX-Analyse wurden mittels XPS durchgeführt, wobei insbesondere Unterschiede in der Zusammensetzung auf der Oberfläche der Schicht sowie in deren Inneren heraus gestellt werden sollten (s. Abb. 4.24, rechts). Mit diesem Verfahren lässt sich ebenfalls Li detektieren, dessen Gehalt in der Schicht höher ausfällt als auf deren Oberfläche.

Der Mg-Gehalt ist ebenfalls im Schichtinneren höher, während F überwiegend auf der Oberfläche der SG-Beschichtung vorkommt. Dort ist dieses vermutlich vergesellschaftet mit OH oder der Stabilisator für das Mineral enthält Fluor. Da bei der Spektrenerfassung mittels XPS eine viel größere Messfläche genutzt wird als bei der REM-Auswertung, lässt sich auch mit dieser Methode keine Lokalanalyse von Schichtarealen durchführen.

#### 4.4.3 Einbettung des Schichtsilikates in weitere Beschichtungssysteme

Die Hectorit-Plättchen wurden in weitere schichtbildende Systeme eingebracht, um Beschichtungen mit einer gesteigerten Barrierewirkung zu generieren. Aus dem Sol HS (enthält AMEO, MDGA und ABO/EtAc) ließen sich Sol-Gel-Schichten mit der bislang höchsten Sperrwirkung herstellen, weshalb zusätzlich zu Si6.1 dessen Kompatibilität gegenüber Hec getestet wurde. Zudem fungierten diverse Zwillingspolymergemische (aus APSI und MDGA) als Ausgangslösung.

Mit den Hec-Plättchen im Sol HS konnte keine derart hohe Senkung der OTR erreicht werden, wie mit Si6.1 als Bezugssystem. Allerdings ließ sich mit Hec in HS die WVTR stärker verringern als mit Hec in Si6.1, was Tabelle 4.9 belegt.

Tab. 4.9: Gasdurchlässigkeit von Beschichtungen ohne und mit Hectorit

Basis-Sol	ohne Hec		mit Hec	
	OTR [cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> d bar)]	WVTR [g / (m <sup>2</sup> d)]	OTR [cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> d bar)]	WVTR [g / (m <sup>2</sup> d)]
Si6.1	52,0 ± 5,9	14,0 ± 0,7	0,2 ± 0,1	8,4 ± 0,1
HS	11,4 ± 2,2	13,8 ± 0,7	5,4 ± 2,9	6,7 ± 0,1

Die Einbringung von Hec in ein Gemisch mit Zwillingsmonomer erwies sich hingegen generell als nicht zielführend, da sich die Beschichtungslösungen zu schnell verfestigten. Außerdem wurde das Substrat durch diese nicht hinreichend benetzt.

Das Gemisch aus Hec und MeCN kann noch geringe Mengen an Wasser aufweisen. Durch diese wird möglicherweise das in der Beschichtungslösung enthaltene APSI zersetzt. Des Weiteren begünstigen OH-Gruppen (z. B. von der Oberfläche der Hectorit-Plättchen stammend) die Ringöffnungsreaktionen am MDGA. Dies führt zu Nebenreaktionen sowie zu einer Beschleunigung der Polyadditionsreaktion zwischen APSI und MDGA, was eine rasche Viskositätssteigerung bewirkt.

Die unzureichende Benetzung wird vermutlich durch das Lösungsmittelgemisch aus MeCN und BuAc vorgegeben. Das Benetzungsverhalten konnte zwar mittels Corona-Behandlung verbessert werden,



jedoch nicht die Verarbeitbarkeit der Reaktionsgemische. Eine Senkung der Gehalte von sämtlichen Zusatzkomponenten (MDGA und Hec) sowie die Verwendung anderer Lösungsmittel (THF und DMF) bewirkte ebenfalls keine Vergrößerung des Verarbeitungsfensters. Daher sind nachfolgend lediglich für Si6.1 und HS die Ergebnisse der optischen Untersuchungen vertieft.

#### 4.4.4 Optische Eigenschaften von Schichten mit Hectorit in Relation zur Barrierewirkung

Auf die Transparenz der Folien wirkt sich eine hectorithaltige Sol-Gel-Beschichtung erwartungsgemäß negativ aus. Durch die Einbringung des Schichtsilikates in Si6.1 (Probe mit Hec: S6H) sinkt diese um 1,5 % bzw. in HS (Probe mit Hec: HSH) um 3 %, was Abbildung 4.25 verdeutlicht.

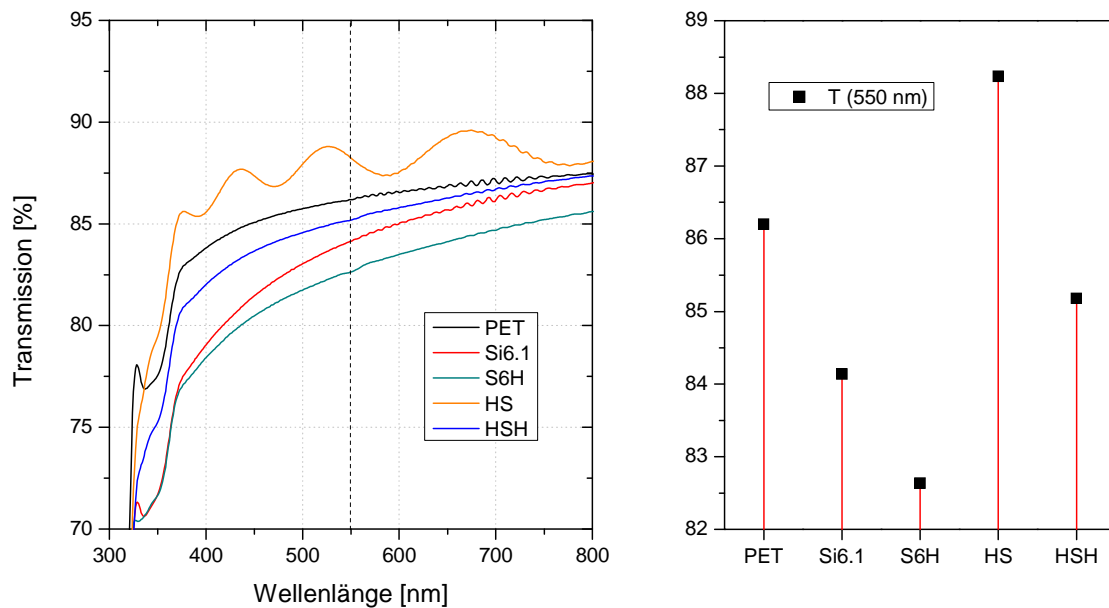


Abb. 4.25: UV/VIS-Spektren von Sol-Gel-Beschichtungen ohne und mit Hectorit (links) und deren Transmission bei 550 nm (rechts)

Hervorzuheben ist dabei jedoch, dass mit einer HS-Schicht die Lichtdurchlässigkeit höher ausfällt als mit Si6.1. Durch die Aufbringung einer derartigen Schicht lässt sich der Ausgangswert der PET-Folie sogar um 2 % übertreffen, wodurch selbst nach Zugabe des Schichtsilikates der T-Wert nahe dem des unbeschichteten Substrates liegt.

Dieser verringert sich mit der HSH-Schicht lediglich um 1 % im Vergleich zum Ausgangswert der Folie. Die Integration von Hec ist demnach immens vorteilhaft, da sich die Barrierewirkung der Beschichtung erhöhen lässt, während die Transparenz der Folie weitestgehend beibehalten werden kann.

Allerdings weisen die HSH-Sole eine deutlich geringere Stabilität auf als die S6H-Sole, was vermutlich abermals auf Wechselwirkungen zwischen MDGA und OH-Gruppen beruht. Infolgedessen steigt die Viskosität der HSH-Sole bereits innerhalb von 2 h nach deren Herstellung signifikant an, wobei sich ein weißer Niederschlag absetzt. Dies beeinträchtigt den Beschichtungsprozess und somit auch die Reproduzierbarkeit der Schichteigenschaften.

Trotz der höheren Eintrübung der Beschichtungen wurden demzufolge ausschließlich mit S6H weitere Versuche durchgeführt. Mit diesem Schichtsystem ließ sich zudem eine geringere Gasdurchlässigkeit in Relation zur Schichtdicke erzielen, was Tabelle 4.10 anhand der Werte für die OP sowie die WVP aufzeigt.

Tab. 4.10: Gegenüberstellung der Permeationskoeffizienten der erzeugten Schichten und Abgleich mit einer literaturbekannten hectorithaltigen Einzelschicht

System	Bedingungen	Schichtdicke	OP	WVP
	[°C] / [% RH]	[µm]	[(cm <sup>3</sup> µm) / (m <sup>2</sup> d bar)]	[(g µm) / (m <sup>2</sup> d bar)]
S6H	25 / 100	0,14	$2,1 \cdot 10^{-2}$	78,4
HSB		0,40	2,3	144,4
Hec (DB) [173]	23 / 50	1,50	$3,6 \cdot 10^{-2}$	9,9
	38 / 90		23,2	140,7

Eine ebenfalls mittels Rakeln erzeugte Beschichtung aus einer organischen Matrix mit Hectorit liefert auf Folien aus PET (36 µm) ähnliche Werte [173]. Als Messbedingungen wurden jedoch 23 °C bei 50 % RH bzw. 38 °C bei 90 % RH gewählt, was einen direkten Vergleich erschwert.

Die OP der eigens generierten Schichten liegt generell unterhalb der des Vergleichssystems, obwohl der Minimalwert bei einer höheren Messtemperatur sowie Feuchtigkeit erzielt wurde. Die WVP fällt hingegen mit der Schicht aus der Veröffentlichung bei 23 °C / 50 % RH am geringsten aus. Der Wert bei erhöhter Temperatur sowie Feuchte ist allerdings durchaus mit denen der Systeme S6H und HSB vergleichbar. Folglich wird die erreichbare Barriere hierbei vorrangig durch den Füllstoff bestimmt und hängt lediglich peripher von der Schichtmatrix ab.

Durch die Einbringung von Hectorit in die Schichten liegt der Wert für die WVP nunmehr ebenso unter dem von 200 (g µm) / (m<sup>2</sup> d bar), der mit der Sol-Gel-Beschichtung aus Abschnitt 3.3.2 realisiert wurde. Dieser befindet sich allerdings noch immer eine Größenordnung über der WVP einer anorganischen Barrierebeschichtung (vgl. Tab. 4.1), während sich die OP-Werte deutlich angenähert haben.

Das System S6H ist somit sehr vielversprechend für den Einsatz in Mehrschichtsystemen, bei denen eine hohe Barrierewirkung erforderlich ist, während den optischen Eigenschaften der Beschichtung eine untergeordnete Priorität zukommt.

#### 4.5 Optimierung des Vernetzungs- bzw. Trocknungsprozesses

Neben der Sol-Zusammensetzung sowie der Aufbringungsmethode bestimmen die Vernetzungs- und die Trocknungsbedingungen maßgeblich die Eigenschaften der resultierenden Beschichtung. Mit den Begriffen Vernetzung oder Härtung wird nachfolgend die Netzbildung beschrieben, während sich die Trocknung auf die Entfernung von organischen Lösungsmitteln und Wasser bezieht.

Wie bereits angedeutet, wirkte sich die Zufuhr von Wärme generell negativ auf die Barrierewirkung der abgeschiedenen Sol-Gel-Schichten aus. Demzufolge wurden die bisher aufgeführten Beschichtungen überwiegend bei RT für mehrere Stunden gehärtet und getrocknet.

Eine Erhöhung der Wirtschaftlichkeit erfordert jedoch eine drastische Beschleunigung dieser Abläufe, damit eine Integration in bestehende Fertigungslinien erfolgen kann. Dies ermöglicht eine unmittelbar anschließende Folgebeschichtung oder Weiterverarbeitung, z. B. Konfektionierung oder Bedruckung.

#### 4.5.1 Vernetzung von Sol-Gel-Schichten

Zur Beschleunigung der Vernetzungsreaktion wurden die Schichten direkt nach deren Aufbringung bei erhöhter Temperatur bzw. mittels Plasma behandelt. Als Plasmaquelle diente ein neuartiges, flächiges System, welches das Prinzip einer coplanaren Barriereentladung nutzt und folglich die Bezeichnung DCSBD (von engl. Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge) trägt (vgl. Abschnitt 6.3.2).

Bei dieser Quelle entsteht wenig Wärme während der Behandlung, wodurch die thermische Belastung des Substrates gering gehalten werden kann. In der Behandlungsebene beträgt die Temperatur etwa 80 °C, weshalb dieser Wert zum Abgleich bei der Wärmebehandlung gewählt wurde.

Der Vernetzungsvorgang konnte bei Beschichtungen aus Si6.1 mittels FT-IR anhand der zunehmend hervortretenden Schulter im Spektrum bei einer Wellenzahl um 1030 cm<sup>-1</sup> (Peak B) nachvollzogen werden. Diese lässt sich der Schwingung [R(SiO<sub>1,5</sub>)]<sub>x</sub> zuordnen, welche sich mit ansteigendem Grad an dreifachvernetztem Si über Sauerstoffbrücken vergrößert.

Ein derartiger Vernetzungsgrad entspricht dem Maximum für die anorganische Netzwerkbildung bei Einsatz des organisch substituierten Silanes AMEO. In Abbildung 4.26 ist der relevante Ausschnitt aus dem IR-Spektrum für einen Verbleib der Beschichtungen bei RT dem nach einer Behandlung mittels DCSBD gegenübergestellt.

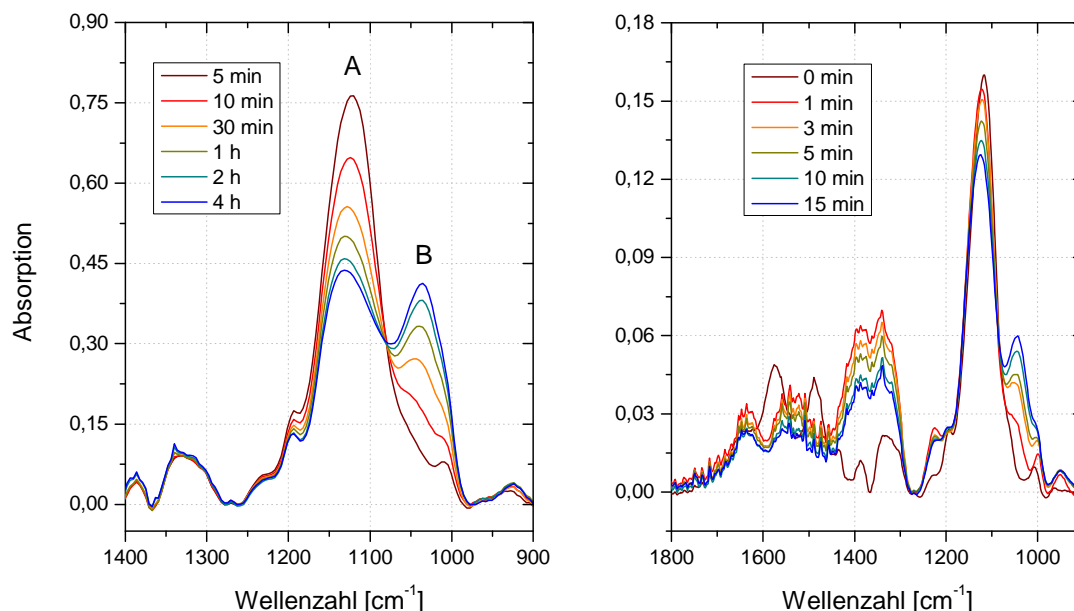


Abb. 4.26: Ausschnitte aus den IR-Spektren einer Sol-Gel-Beschichtung im Bereich zwischen 1300 - 900 cm<sup>-1</sup>: Vernetzung bei RT (links) und mittels DCSBD-Behandlung (rechts)

Bei RT verringert sich die Höhe der Bande der Si-O-Si-Schwingung um  $1150\text{ cm}^{-1}$  (Peak A) infolge der fortschreitenden Netzworkebildung, wodurch sich diese mit zunehmender Vernetzungsdauer an die der  $[\text{R}(\text{SiO}_{1,5})]_x$  assoziierten annähert.

Durch eine Behandlung mit der Plasmaquelle lässt sich dieser Prozess nicht beschleunigen (s. Abb. 4.26, rechts). Das Höhenverhältnis der beiden Banden liegt nach einer Behandlungsdauer von etwa 15 min sogar unter dem, das sich nach einer Vernetzung bei RT eingestellt hätte. Allerdings entsteht abweichend zur Aushärtung bei RT eine Doppelbande zwischen  $1450$  und  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Diese lässt sich vermutlich Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen ( $\text{N}_x\text{O}_y$ ) zuordnen, die sich gemäß Voruntersuchungen beim Einsatz der DCSBD-Plasmaquelle aus der Umgebungsluft bilden und auf der Probenoberfläche anlagern [195,196]. Derartige Verbindungen weisen hohe Absorptionskoeffizienten auf, weshalb sich selbst geringe Konzentrationen im IR-Spektrum nachweisen lassen sollten.

Eine Behandlung der Beschichtung bei erhöhter Temperatur verläuft analog zur Vernetzung bei RT, allerdings auf einer verkürzten Zeitskala. Die Bandenhöhen gleichen sich wesentlich schneller an und deren Verhältnis stagniert erwartungsgemäß eher. Infolge einer Temperung bei  $80\text{ °C}$  ist der Prozess der Netzworkebildung bereits nach 2 h nahezu abgeschlossen, während hierfür bei RT mindestens 4 h benötigt werden, was Abbildung 4.27 zu entnehmen ist.

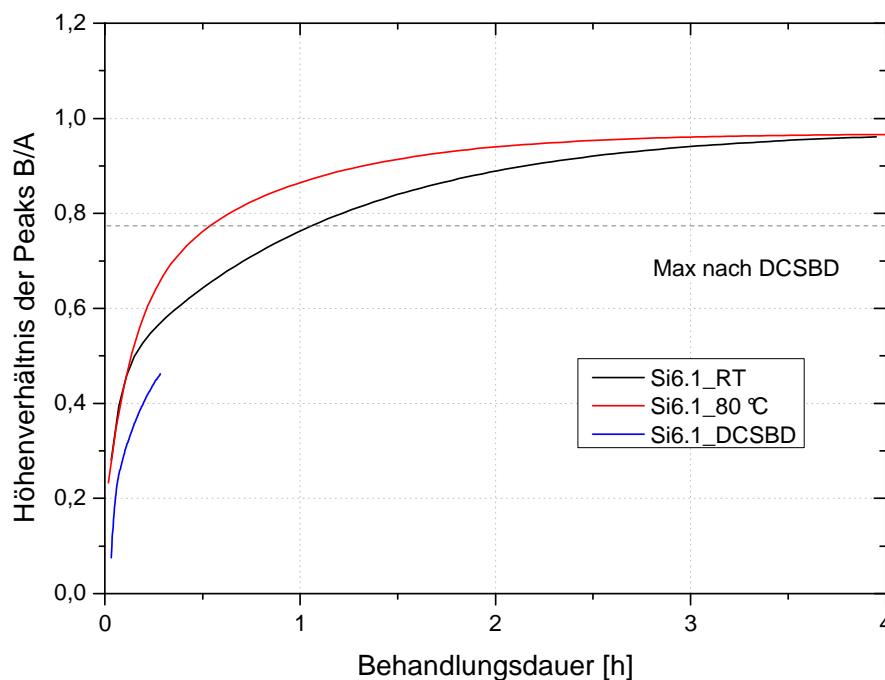


Abb. 4.27: Höhenverhältnis der Peaks A und B zur Charakterisierung des Vernetzungsvorganges in einer Sol-Gel-Schicht in Abhängigkeit von der Behandlungsart sowie -dauer

Da die Breite der Banden konstant bleibt, ist eine Erfassung von deren Höhe zur Beschreibung des Vernetzungsprozesses hinreichend. Andernfalls wäre die Fläche unter den entsprechenden Peaks als Bewertungsgrundlage heranzuziehen. Dies muss bei der Auswertung der OH-Schwingung aufgrund der Überlagerung mit Amin- (primär) sowie Alkyl-Gruppen beachtet werden.

#### 4.5.2 Trocknung von Sol-Gel-Schichten

Der Trocknungsprozess (speziell das Entweichen von Wasser) verläuft erwartungsgemäß erheblich langsamer als der Vernetzungsvorgang. Bei RT erreicht der Flächeninhalt der betrachteten Bande von 3700 bis 2800  $\text{cm}^{-1}$  erst nach 24 h den Endzustand, der einer Abnahme um 47 % entspricht. Nach 4 h (Abschluss der Vernetzung) beträgt diese lediglich 18 %, was Abbildung 4.28 zu entnehmen ist.

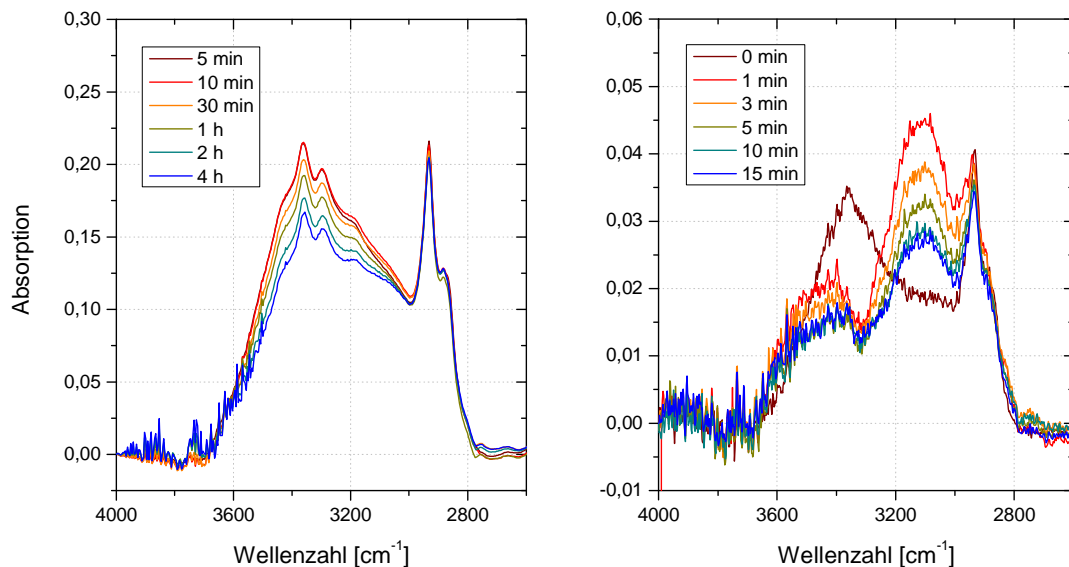


Abb. 4.28: Ausschnitte aus den IR-Spektren einer Sol-Gel-Beschichtung im Bereich zwischen 4000 - 2600  $\text{cm}^{-1}$ : Trocknung bei RT (links) und mittels DCSBD-Behandlung (rechts)

Durch eine Wärmebehandlung bei 80 °C kann die Fläche der Bande hingegen bereits nach 15 min um 25 % verringert werden, jedoch ist für eine vollständige Trocknung eine Behandlungsdauer von 4 h einzukalkulieren. Infolge der Einwirkung eines Plasmas (DCSBD) für 15 min sinkt der Flächeninhalt um 11 %, allerdings nicht vorrangig aufgrund der Austreibung von Wasser (s. Abb. 4.28, rechts).

Die Verminderung beruht vielmehr auf der Erzeugung von polaren Gruppen an der Oberfläche der Schicht (z. B. COOH sowie Si-OH), deren Gehalt mit zunehmender Wechselwirkungsdauer wieder abgebaut wird (Übersättigung und Ätzprozesse). Ein nennenswerter Trocknungsprozess durch die Behandlung der Schichten mittels DCSBD, zusätzlich zum thermischen (Arbeitstemperatur ca. 80 °C), ist demzufolge nicht zu beobachten.

Die Oberflächenstruktur der Beschichtung ändert sich durch die Wärme- bzw. die Plasmabehandlung jedoch erheblich. Diese raut sich sehr stark auf, wodurch deren effektiver Querschnitt abnimmt, was Abbildung 4.29 verdeutlicht (bei RT getrocknete Schicht s. Abb. 4.6).

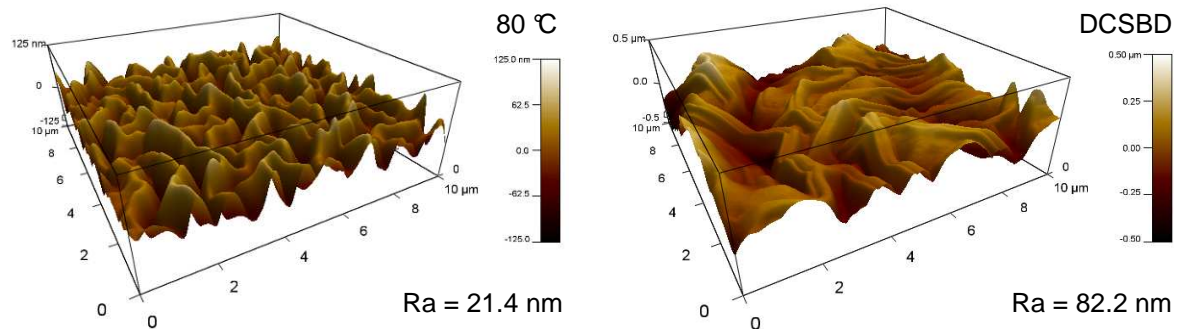


Abb. 4.29: AFM-basierte 3D-Darstellung der Oberfläche einer wärmebehandelten Schicht (links) sowie einer Beschichtung nach DCSBD-Einwirkung (rechts)

Hierauf lässt sich die vergleichsweise geringere Barrierewirkung von derartig behandelten Schichten zurückführen. Die Oberflächenbeschaffenheit von Schichten, die bei 80 °C getempert wurden, erinnert an Selbstorganisationsstrukturen mit einem periodischen Aufbau [197]. Diese könnten aufgrund der thermischen Aktivierung hervorgerufen werden, die eine materialspezifische Ausrichtung der Schichtbestandteile bewirkt (vorwiegend anorganisch und organische Bereiche). Bei den plasmabehandelten Schichten zeichnen sich indessen Ätzmuster mit tiefen Gräben ab.

#### 4.5.3 Bewertung des Effektes der Behandlung

Der Vernetzungsvorgang in einer Sol-Gel-Schicht kann nicht durch Behandlung mit der Plasmaquelle DCSBD beschleunigt werden, jedoch verändert sich dabei deren chemische Beschaffenheit. Während der Behandlung bilden sich offenbar Stickstoffoxid-Verbindungen aus der Atmosphäre und lagern sich auf der Oberfläche der Schicht ab, was den Ablauf der Reaktion sogar hemmt.

Mittels Temperung bei 80 °C ist eine Beschleunigung der Netzbildung hingegen möglich. Durch Wärmezufuhr für 2 h kann der Vorgang beinahe abgeschlossen werden. Infolge dieser Behandlung treten zudem keine chemischen Umwandlungen bzw. Anlagerungen auf, allerdings verändert sich die Oberflächenstruktur. Diese raut sich stark auf, wodurch die Beschichtung durchlässiger wird, was für die angestrebte Erhöhung der Barrierewirkung ebenfalls nicht zweckdienlich ist.

Folglich lassen sich die zufriedenstellendsten Resultate mit einer Vernetzung sowie Trocknung bei RT erzielen. Sowohl von einer Wärmezufuhr als auch einer Plasmabehandlung sollte abgesehen werden.

#### 4.6 Kombinationsschichten

Die Arbeitsaufgabe bestand darin aus CCVD-Beschichtungen (Py) und flexiblen Zwischenschichten einen Mehrlagenaufbau mit möglichst hoher Barrierewirkung sowie Transparenz zu konstruieren. Als Zwischenschichten fungierten dabei die Schichtsysteme HS, S6H und ZP aus den vorangegangenen Abschnitten. Nachfolgend sind zunächst deren Kennwerte zusammengefasst.

Anschließend werden verschiedene Kombinationsschichten gegenübergestellt, die sich hinsichtlich der Schichtanzahl sowie der aufgetragenen Zwischenschicht unterscheiden. Hierfür wurden Verbünde aus drei bzw. fünf Einzelschichten generiert, deren prinzipiellen Aufbau Abbildung 4.30 zeigt.

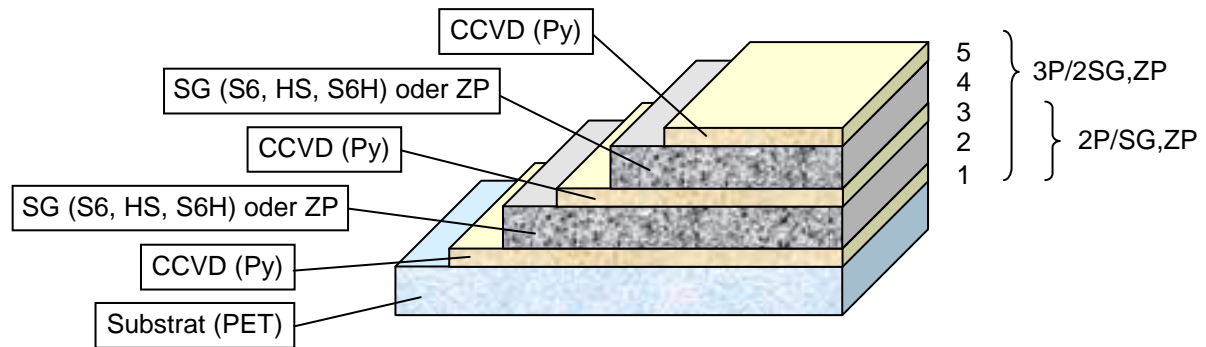


Abb. 4.30: Schematischer Aufbau der erstellten Mehrlagenbeschichtungen (ein Fünfschichtsystem ergibt sich durch die Erweiterung eines Verbundes aus drei Schichten um zwei weitere, s. Beschriftung rechts)

Als Start- sowie Deckschicht diente jeweils eine CCVD-Schicht (Py oder im Verbund mit P abgekürzt) aus  $\text{SiO}_x$ . Die aufgetragenen Zwischenschichten basieren ebenfalls auf  $\text{SiO}_x$ -Komponenten, enthalten jedoch zusätzlich organische Bestandteile (z. B. Aminopropyl- oder Epoxy-Einheiten) sowie Füllstoffe. Um einen Verbund aus fünf Einzelschichten zu erstellen, wurden dem Dreischichtsystem zwei weitere Beschichtungen hinzugefügt (eine SG- bzw. ZP-Schicht sowie eine Py-Schicht).

Ein Dreischichtsystem weist demzufolge zwei Pyrosil-Schichten (1 und 3) sowie eine hybride Schicht (2) auf, während ein Fünfschichtsystem über drei Pyrosil- (1, 3 und 5) sowie zwei Zwischenschichten (2 und 4) verfügt (s. Abb 4.30, rechts). Hieraus resultiert die Bezeichnung 2P bei einem Dreischicht- und 3P bei einem Fünfschichtsystem. Die Angabe hinter dem Schrägstrich beschreibt die Anzahl und den Typ der Zwischenschicht näher, wobei ausschließlich gleichartige Zwischenschichten am Aufbau des Systems beteiligt waren (z. B. zweimal HS). Von sämtlichen Mehrlagenbeschichtungen wurden, in Analogie zu den Einzelschichten, die Gas- und die Lichtdurchlässigkeiten untersucht sowie in Relation zur Struktur des Schichtverbundes bewertet.

#### 4.6.1 Zusammenfassung zu den Ausgangsschichten

Die erreichten Permeationsraten OP sowie WVP (Transmissionsraten bezogen auf die Schichtdicke) und der Transmissionswert T für die zuvor ausführlich beschriebenen Einzelschichten sind in Tabelle 4.11 denen der Py-Schicht und denen des Basissystems für die Sol-Gel-Schichten Si6.1 (nachfolgend lediglich mit S6 bezeichnet) gegenübergestellt.

Tab. 4.11: OP, WVP und T von unterschiedlich beschichteten PET-Folien (Ausgangswerte der Folie ohne Beschichtung: OP =  $1320 \text{ (cm}^3 \mu\text{m) / (m}^2 \text{ d bar)}$ , WVP =  $6076 \text{ (g } \mu\text{m) / (m}^2 \text{ d)}$  sowie T (550nm) = 86,2 %)

Probe	d	OP	WVP	T (550nm)
	[nm]	$[(\text{cm}^3 \mu\text{m) / (m}^2 \text{ d bar)}]$	$[(\text{g } \mu\text{m) / (m}^2 \text{ d bar)}]$	[%]
Py (SiO <sub>x</sub> )	35	$1,3 \cdot 10^{-2}$	6,7	84,8
S6 (AMEO)	125	12,3	443,0	84,1
HS (MDGA, ABO)	330	2,5	6076,0	88,2
S6H (Hec)	140	$2,1 \cdot 10^{-2}$	78,4	82,6
ZP (APSI, MDGA)	140	162,9	-543,5	88,3

Demzufolge lässt sich mit Py die höchste Senkung bei beiden Barrierewerten erreichen (insbesondere bei der WVP), jedoch unter Abnahme des T-Wertes um 1,4 %. Das modifizierte Hybrid-Sol HS liefert günstigere Kennwerte als S6 (mit Ausnahme der WVP, bedingt durch die höhere Schichtdicke) und bildet daher einen idealen Kompromiss aus hoher Barrierewirkung sowie Transmission.

Mit dem System S6H (mit Hectorit) kann die Barrierewirkung zusätzlich gesteigert werden (OP sogar vergleichbar mit der von Py), während sich der T-Wert hingegen am stärksten verringert (um 3,6 %). Die Transmission wiederum nimmt bei HS und ZP um ca. 2 % zu, wobei ZP jedoch nur eine geringe Barrierewirkung aufweist. Aufgrund des niedrigeren Brechungsindex von ZP ist allerdings eine höhere Transparenz im Schichtverbund zu erwarten als mit HS.

Die negative Entwicklung bei der WVP von ZP resultiert aus der Streuung der WVTR-Werte bei dem System selbst sowie der bei der Folie und dem Einfluss der thermischen Behandlung des Substrates. Die ZP-Proben werden bei 120 °C für 1 h getempert, um die Polymerisation zu beschleunigen. Dass sich ein Temperatureintrag ungünstig auf die Barrierewerte der Folie auswirken kann, wurde bereits im Zusammenhang mit der CCVD-Beschichtung dargelegt (vgl. Abschnitt 4.1.1).

Da die Eigenschaften der Einzelschichten stark voneinander abweichen, bietet sich die Möglichkeit anwendungsspezifische Schichtsysteme zu erzeugen. Im Folgenden muss dennoch geklärt werden, ob sich die Eigenschaften der Einzelschichten auf das Verbundsystem übertragen lassen, da diese maßgeblich von der Dicke und der Struktur der Schicht abhängen. Speziell Effekte an Grenzflächen sowie Schichtübergängen können sich sowohl positiv (Synergieeffekte bei der Barrierewirkung oder Transmissionserhöhung) als auch negativ (Schaffung von Diffusionskanälen oder Streuzentren) auf die Schichteigenschaften auswirken.

#### 4.6.2 Barrierewirkung der Kombinationsschichten

Die Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff liegt bereits mit einer einzelnen Pyrosil-Schicht, ab einer Dicke von 20 nm, unterhalb der Messgrenze der hausinternen Messtechnik und somit auch die der Mehrschichtsysteme. Daher konnten hausintern lediglich die Werte für die WVTR (25 °C / 100 % RH) von Drei- und Fünfschichtsystemen mit S6, HS, S6H sowie ZP bestimmt und miteinander verglichen werden. Sämtliche weiteren Werte mussten mit einer sensibleren Messtechnik durch einen externen Dienstleister ermittelt werden.



Hierbei wurde die WVTR allerdings ausschließlich für Systeme aus fünf Einzelschichten detektiert, da die Messungen sehr aufwendig und kostenintensiv sind. Mit der externen Technik ließ sich ebenso die OTR von Verbundsystemen aus drei und fünf Einzelschichten bestimmen. Beide Kennwerte können Tabelle 4.12 entnommen werden, wobei zusätzlich die intern ermittelten WVTR-Werte aufgeführt sind. Die Bezeichnung der Proben setzt sich aus der Anzahl der beteiligten Py-Schichten sowie der des entsprechenden Hybrid-Systems (Sol-Gel oder ZP) zusammen, z. B. 3P/2HS für eine Schichtabfolge Py/HS/Py/HS/Py (vgl. Abb. 4.30).

Tab. 4.12: Extern erhaltene Messwerte für die OTR von Mehrlagenaufbauten und Abgleich von intern sowie extern bestimmten WVTR-Werten für Fünfschichtsysteme (intern 25 °C und 100 % RH, extern 23 °C und 50 bzw. 75 % RH)

Probe	OTR	WVTR int	WVTR ext 50 %	WVTR ext 75 %
	[cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> d bar)]	[g / (m <sup>2</sup> d)]		
2P/S6	0,12	2,04	-	-
2P/HS	0,16	1,37	-	-
2P/S6H	0,16	1,81	-	-
2P/ZP	0,30	1,77	-	-
3P/2S6	$7,5 \cdot 10^{-2}$	1,07	0,84	1,29
3P/2HS	1,6	1,36	0,69	1,00
3P/2S6H	$4,5 \cdot 10^{-2}$	1,03	0,26	0,66
3P/2ZP	0,26	2,35	0,50	0,77

Die OTR von Verbundsystemen mit drei Einzelschichten fällt untereinander vergleichbar aus und liegt bei etwa 0,2 cm<sup>3</sup> / (m<sup>2</sup> d bar). Durch die Aufbringung von zwei weiteren Schichten lässt sich diese um eine Größenordnung auf bis zu  $4,5 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>3</sup> / (m<sup>2</sup> d bar) (S6H als Zwischenschicht) senken, wobei die Gruppe der Fünfschichtsysteme ebenfalls ähnliche Werte für die OTR liefert.

Die Größenordnung der OTR wird folglich primär durch die anorganische Barrierschicht vorgegeben und lässt sich nur in geringem Maße durch die verwendete Zwischenschicht beeinflussen. Daher kann mit zwei CCVD-Beschichtungen im Mehrschichtverbund eine Transmissionsrate im Bereich von 10<sup>-1</sup> cm<sup>3</sup> / (m<sup>2</sup> d bar) erreicht werden und mit drei ein Wert von 10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup> / (m<sup>2</sup> d bar).

Die WVTR-Werte nehmen allesamt aufgrund der Integration in ein Stapelsystem mit CCVD-Schichten beträchtlich ab. Allerdings unterscheiden sich die intern erhaltenen Werte unabhängig von der Anzahl der abgeschiedenen Einzelschichten nur unwesentlich voneinander. Mit sämtlichen Verbünden lassen sich Raten zwischen 1 und 2 g / (m<sup>2</sup> d) erzielen (mit Ausnahme vom ZP-Fünfschichtsystem), was die Vermutung nahelegt, dass ebenso die Messgrenze des hausinternen Verfahrens erreicht ist.

Unter Umständen kann jedoch aufgrund der limitierten Netzwerkdicke der Barrierebeschichtungen die WVTR durch die Aufbringung weiterer Schichten nicht zusätzlich reduziert werden. Offenbar lassen sich die Defekte in den Py-Schichten nicht ausreichend über Folgeschichten kompensieren. Zudem wird durch jede Einzelschicht der Untergrund für die nachfolgende Beschichtung geschaffen. Falls dieser zu uneben ausfällt, lässt sich die Folgeschicht nicht schichtdickenhomogen aufbringen. Dies beeinträchtigt deren Barrierewirkung sowie die der darauffolgenden Beschichtung, in welcher sich die

Inhomogenität fortsetzt. Die WVTR sollte allerdings zumindest geringfügig infolge der zunehmenden Schichtdicke sinken.

Die intern erfassten Werte (100 % RH) stimmen nahezu mit den extern ermittelten (75 % RH) überein (mit Ausnahme von 3P/2ZP). Die Abweichung lässt sich auf die unterschiedlichen Messbedingungen (Temperatur und relativen Feuchte) zurückführen. Durch eine Zunahme der RH um 25 %, verdoppeln sich die extern bestimmten Transmissionsraten beinahe durchgängig. Die mit der internen Methodik erhaltenen Werte für die WVTR erhöhen sich dann nochmals, da die RH in Relation zu den externen Ergebnissen um 25 bzw. 50 % höher ausfällt. Die WVTR von Systemen aus fünf Einzelschichten liegt mit  $10^{-1} \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  bei 50 % RH demnach um eine Größenordnung über der OTR derartiger Verbünde.

#### 4.6.3 Optische Güte der Kombinationsschichten

Entgegen den Erwartungen ließ sich die höchste Lichtdurchlässigkeit mit S6 als Zwischenschicht im Verbund erzielen. Diese übersteigt bei 2P/S6 mit 87,1 % sogar die des unbeschichteten Substrates von 86,2 %. Für 3P/2S6 ergibt sich ein Wert von 85,2 %, wodurch folglich selbst mit einem System aus fünf Einzelschichten ein hochtransparenter Verbund erzeugt werden kann.

Die optischen Eigenschaften des Mehrschichtaufbaus unterscheiden sich somit erheblich von denen der Einzelschicht, da der erreichte T-Wert für eine derartige Schicht aus dem Sol S6 lediglich bei 84 % lag. Die relativ hohe Senkung des Reflexionsgrades im Verbund resultiert vermutlich daraus, dass ein System mit einer alternierenden Abfolge aus niedrig- und höherbrechenden Schichten vorliegt.

Der Brechungsindex der S6-Schichten beträgt 1,51 und weicht demzufolge deutlich vom idealen für eine destruktive Interferenz ab ( $n_1 = 1,26$ ), weshalb die Transparenz des beschichteten Substrates abnimmt. In Kombination mit den niedrigerbrechenden Py-Schichten ( $n_{Py} = 1,39$ ) kann hingegen ein Phasenunterschied zwischen den an den Grenzflächen reflektierten Strahlen generiert werden, der bei entsprechender Anpassung der Schichtdicke zur Reflexminderung beiträgt. Hierdurch lässt sich mit dem Mehrlagenaufbau die Transmission steigern (2P/S6) bzw. erhalten (3P/2S6).

Mit den anderen Zwischenschichten aus HS, S6H sowie ZP im Verbundsystem konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden. Obwohl die anhand der T-Werte der Einzelschichten abgeleitete Tendenz auftrat, ließ sich die transmissionserhöhende Wirkung von HS und ZP nicht auf den Mehrlagenaufbau übertragen. In Abbildung 4.31 ist die gerichtete Transmission für die Verbundsysteme mit HS, S6H und ZP aus drei bzw. fünf Einzelschichten aufgeführt.

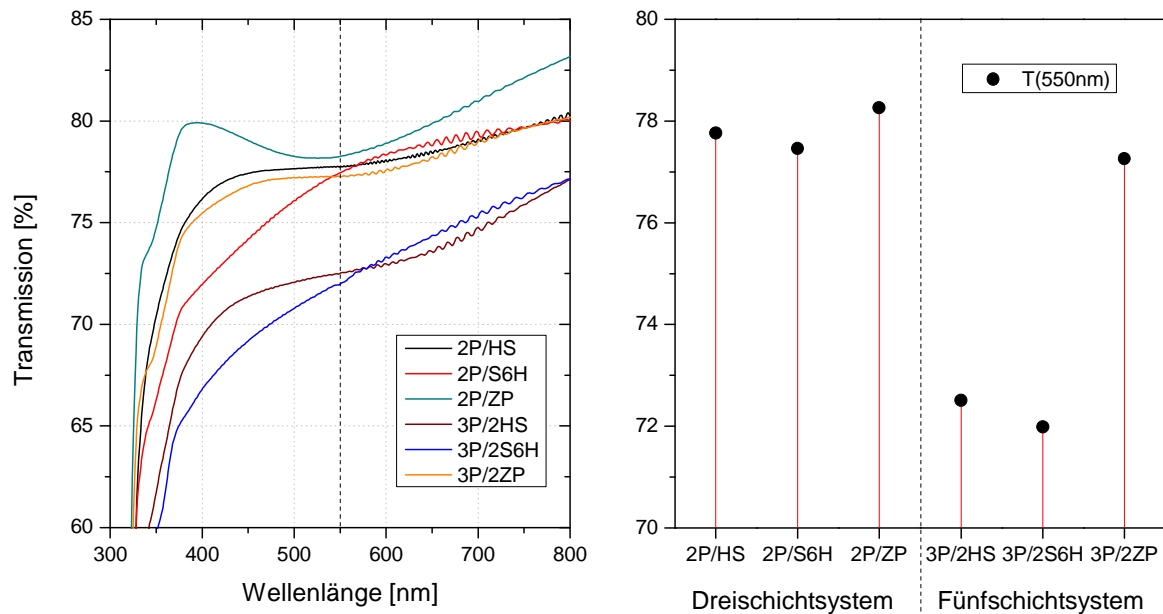


Abb. 4.31: UV/VIS-Spektren von Verbundschichten mit HS, S6H sowie ZP als Zwischenschicht (links) und Transmissionswerte bei 550 nm (rechts) (Ausgangswert der PET-Folie: 86,2 %)

Bei den Systemen aus drei Schichten nimmt die Transparenz annähernd gleichwertig um etwa 8 % ab, wobei 2P/ZP den höchsten und 2P/S6H den niedrigsten T-Wert aufweist. Dieser Trend verstärkt sich infolge der Aufbringung von zwei weiteren Schichten.

Mit 3P/2S6H verringert sich die Durchlässigkeit um 14 %, während diese mit 3P/2ZP lediglich um 9 % sinkt und demnach nahezu der eines Dreischichtsystems mit dieser Zwischenschicht entspricht. Die Brechungsindizes der Schichten mit HS ( $n_{HS} = 1,36$ ) und ZP ( $n_{ZP} = 1,30$ ) weichen nur wenig von dem der Py-Beschichtung ab. Unter der Annahme eines einheitlichen Brechungsindex für den kompletten Verbund, wäre dessen Dicke entscheidend für die Durchlässigkeit (vgl. Abschnitt 4.6.5).

Eine weiterführende Bewertung der optischen Güte der Verbundschichten erfolgte über die Erfassung der diffusen optischen Transmission. Hieraus lassen sich die Kennwerte Clarity (Tiefenschärfe) sowie Haze (Trübung) ableiten. Die genannten Parameter sind für die Verbundsysteme, bestehend aus fünf Einzelschichten, mit S6, HS, S6H sowie ZP in Abbildung 4.32 veranschaulicht.

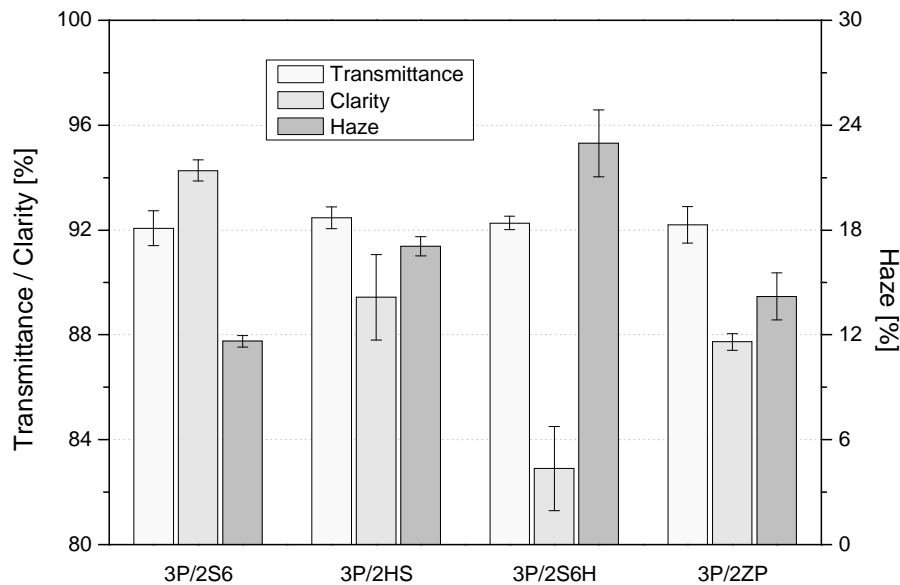


Abb. 4.32: Optische Kennwerte von Fünfschichtsystemen mit S6, HS, S6H und ZP (Ausgangswerte der PET-Folie:  $T_d = 91\%$ ,  $C = 97,7\%$  sowie  $H = 1,8\%$ )

Die diffuse Transmission  $T_d$  ist bei den Verbundsystemen aus fünf Einzelschichten vergleichbar und liegt bei etwa 92 %. Mit S6 als Zwischenschicht verringert sich die Clarity nur geringfügig auf 94 %, im Vergleich zu einer Py-Einzelschicht ( $C = 97\%$ ). Der Haze-Wert von 3P/2S6 mit 11,6 % stimmt nahezu mit dem von dieser Einzelschicht überein ( $H = 10,4\%$ ).

Bei den anderen Systemen befindet sich der C-Wert generell unter 90 %, wobei 3P/2S6H mit 82,9 % die geringste Tiefenschärfe aufweist. Dieser Schichtverbund ist ebenso am stärksten eingetrübt mit einem H-Wert von 23,0 %. Die Verbundschichten mit HS und ZP als Zwischenschicht sind bezüglich der optischen Güte nahezu miteinander vergleichbar. Lediglich der Haze-Wert fällt bei 3P/2ZP etwas geringer aus als bei 3P/2HS.

Die Py-Beschichtung fungiert bei den aufgeführten Systemen als Deckschicht und gibt demnach die Oberflächenbeschaffenheit des Verbundes vor (s. Abb. 4.34). Die enthaltenen Agglomerate bewirken offenbar vorwiegend eine Beugung der einfallenden Strahlung im Großwinkelbereich, wodurch zwar die Trübung zunimmt, die Tiefenschärfe jedoch weitestgehend unverändert bleibt.

Dieses Verhalten wird infolge der Einbringung einer Zwischenschicht aus dem Sol S6 nicht wesentlich beeinflusst. Durch die Integration von Zusatzkomponenten, wie bei HS sowie ZP (Epoxid) oder S6H (Schichtsilikat), wird das Licht hingegen zusätzlich innerhalb eines kleinen Raumwinkels abgelenkt und das Maß der Großwinkelstreuung steigt an.

Die Kleinwinkelstreuung erhöht sich an Grenzflächen zwischen vergleichsweise rauen Schichten (HS und S6H) sowie falls Phasenseparationen, Einschlüsse, Partikel oder sonstige Streuzentren in den Schichten im nm-Bereich vorliegen (ZP und S6H). Da das Verbundsystem mit S6H zusätzlich Partikel im  $\mu\text{m}$ -Bereich enthält, fällt bei diesem der Anteil an stärker abgelenkter Strahlung am höchsten aus. Insbesondere Folien mit dem Schichtsystem 3P/S6H vermitteln demzufolge verzerrte Konturen sowie einen verminderten Kontrast, was Abbildung 4.33 verdeutlichen soll.

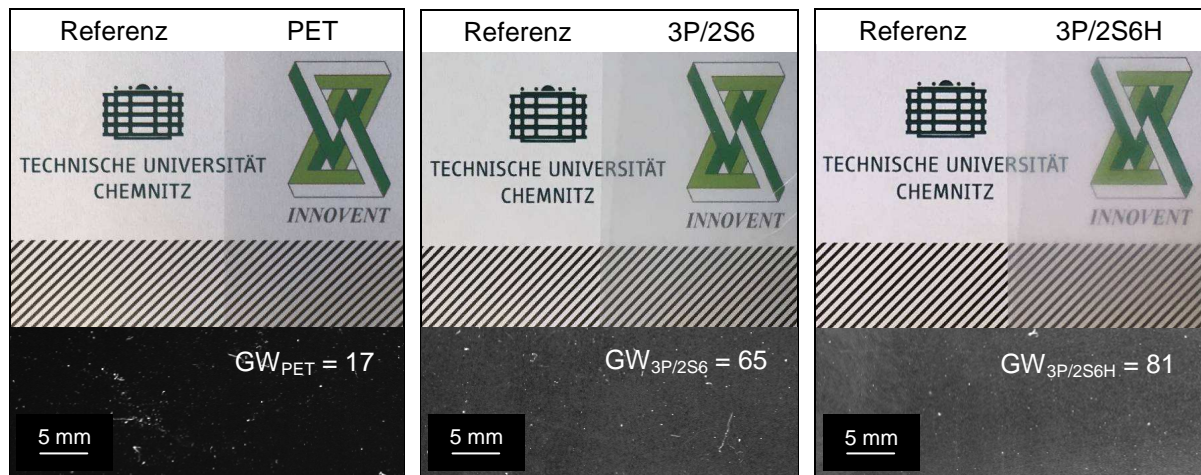


Abb. 4.33: oben: Gegenüberstellung des Erscheinungsbildes ohne und mit PET-Folie (links) sowie dessen Veränderung infolge der Aufbringung von 3P/S6 (mittig) und 3P/S6H (rechts), unten: Grauwertbild der entsprechenden Proben

Weder bei der unbeschichteten Folie aus PET noch mit dem Verbundsystem 3P/2S6 sind derartige Erscheinungen zu beobachten. Die Konturen werden dabei klar und deutlich abgebildet, lediglich eine leichte aber gleichmäßige Trübung tritt bei 3P/2S6 auf.

Die Messung des Grauwertes ermöglicht ebenso eine Bewertung der optischen Eigenschaften, wobei definitionsgemäß 256 Abstufungen zur Verfügung stehen. Begonnen wird hierbei mit dem Wert 1, was einer komplett durchlässigen Oberfläche entspricht, die eine schwarze Projektion erzeugt. Der Wert der mit der PET-Folie erhalten wurde, liegt bei 17 und somit nahe 1, da das Material hochtransparent ist. Die Substrate mit 3P/2S6 sowie 3P/2S6H liefern aufgrund der transmissionshemmenden Wirkung deutlich höhere Werte. Diese Tendenz korreliert sowohl mit den Resultaten aus der UV/VIS-Messung als auch mit denen der Haze-Bestimmung.

Dadurch bestätigen sich die Ergebnisse zur gerichteten Transmission, da erneut dem Verbund mit S6 als Zwischenschicht die höchste optische Güte zukommt. Dieser weist somit sowohl den niedrigsten Reflexionsgrad als auch die geringste Kleinwinkel- und Großwinkelstreuung auf. Folglich eignet sich dieses Schichtsystem für Anwendungen, die eine hohe Transparenz erfordern.

Mit dem Verbundaufbau 3P/2S6H, der Mikroplättchen des Schichtsilikates Hectorit enthält, lässt sich zwar die geringste Gasdurchlässigkeit erreichen, allerdings fällt die erhaltene optische Transmission ebenfalls minimal aus. Deshalb sollte diese Beschichtung vorzugsweise für Applikationen vorgesehen werden, bei denen keine hohe Lichtdurchlässigkeit benötigt wird.

#### 4.6.4 Struktur und Zusammensetzung der Verbundschichten

Die Struktur und die Kompaktheit der Mehrschichtsysteme ist bedeutend für deren Funktionalität, da der Zustand der Oberfläche bspw. maßgeblich die optischen Eigenschaften sowie die chemische Stabilität bestimmt. Zudem sind Grenzflächen zwischen den Einzelschichten von Interesse, weil diese potentiell als Streuzentren oder Kollektoren bzw. Diffusionskanäle oder -barrieren agieren können. In

Abbildung 4.34 ist daher sowohl die Oberfläche als auch der Querschnitt der Schicht exemplarisch für einen Dreischichtverbund mit HS als Zwischenschicht dargestellt.

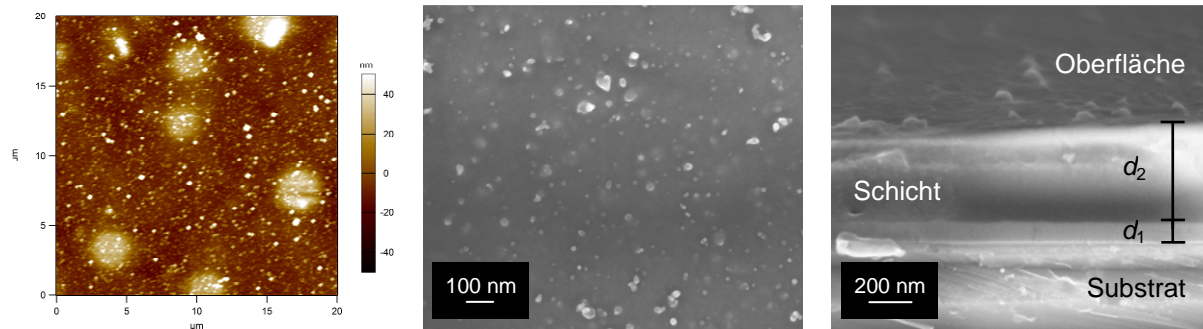


Abb. 4.34: AFM-Aufnahme der Oberfläche des Verbundes 2P/HS (links) sowie REM-Aufnahme von dieser und des Querschnittes der Verbundschicht (rechts)

Die Oberflächenmorphologie ergibt sich aus einer Überlagerung der Charakteristiken von CCVD- und SG-Schichten. Insbesondere die glatte Matrix lässt sich der SG-Schicht zuordnen, in der sich jedoch auch die kraterartigen Gebilde der HS-Schicht als Kuppeln abzeichnen. In die Schicht eingelagert sind  $\text{SiO}_x$ -Partikel bzw. -Agglomerate, die durch Überschichtung mittels Pyrosil-Technik entstehen. Die  $R_a$  befindet sich mit 8,1 nm ebenfalls zwischen der der Einzelschichten (die  $R_a$  von Py beträgt 3,4 nm), allerdings geringfügig näher an der einer HS-Schicht ( $R_a = 12,3$  nm).

Im Querschnitt ist lediglich der erste Übergang zwischen der Py- und der SG-Beschichtung erkennbar (s. Abb. 4.34, rechts). Für die erste Py-Schicht ( $d_1$ ) lässt sich eine Dicke von etwa 80 nm abschätzen und für die HS-Zwischenschicht inklusive der zweiten Py-Schicht ( $d_2$ ) von 390 nm. Allerdings sind die Grenzflächen nicht eindeutig zuzuweisen (wahrscheinlich aufgrund von Interdiffusion sowie präparativ bedingt), weshalb diese Werte stark schwanken. Speziell der Übergang vom Substrat zur Py-Schicht sowie der Abschluss der Oberfläche lässt sich nicht deutlich auflösen.

Ansonsten wirkt der Schichtverbund sehr kompakt und weder Einschlüsse noch Poren sind an den Grenzflächen zwischen den Einzelschichten wahrnehmbar. Das dargestellte System 2P/HS weist eine Gesamtschichtdicke zwischen 460 sowie 540 nm auf, gemäß REM-Auswertung. Der entsprechende profilometrisch bestimmte Wert liegt bei  $377 \pm 31$  nm und wurde über eine Anpassung der Dicke der Zwischenschicht für sämtliche Verbünde aus drei Einzelschichten angestrebt.

Die vergleichsweise hohe Rauheit bei HS sowie S6H ( $R_a = 18,8$  nm) kann dazu führen, dass Defekte in der Folgebeschichtung zunehmen, da diese nicht durch die dünne anorganische Schicht überbrückt werden können. Dadurch bilden sich Schwankungen und Unterbrechungen im Schichtquerschnitt in der Py-Barriereschicht aus. Diese können als Diffusionskanäle wirken, was die Barrierewirkung des Schichtverbundes einschränkt.

Ähnliche Effekte wurden ebenfalls in der Literatur beobachtet, wobei der untersuchte Verbund aus  $\text{ZnSn}_x\text{O}_y$ -Barriereschichten kombiniert mit Schichten aus  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$  bestand [31]. Diese wiesen eine deutlich höhere Rauheit und Defektdichte auf, wodurch die zweite  $\text{ZnSn}_x\text{O}_y$ -Beschichtung keinen wesentlichen Beitrag zur Verringerung der Permeation des Gesamtsystems leisten konnte.

Da die elementare Zusammensetzung der anorganischen Py-Schicht signifikant von der der hybriden SG-Schichten abweicht, kann der Aufbau der Verbundsysteme zusätzlich über ein XPS-Tiefenprofil ausgewertet werden. Dieses zeigt Abbildung 4.35 für das Mehrschichtsystem 2P/HS, welches auf den Übergängen zwischen den entsprechenden Übersichtsspektren der Einzelschichten basiert.

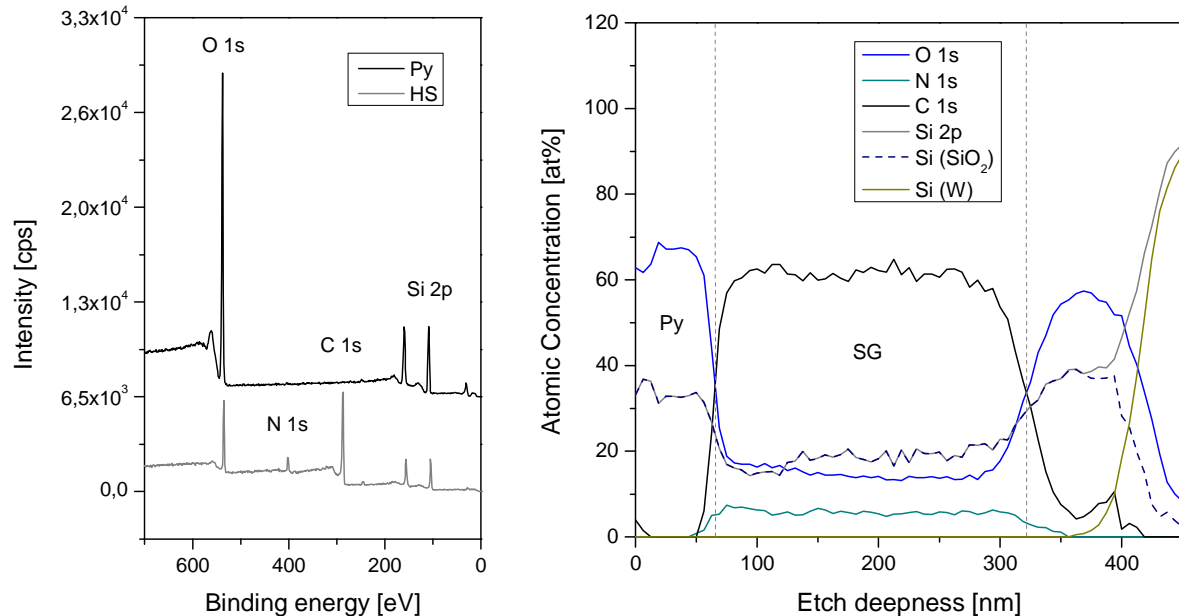


Abb. 4.35: Übersichtsspektren der am Schichtverbund beteiligten Einzelschichten Py sowie HS (links) und XPS-Tiefenprofil des Dreischichtsystems 2P/HS (rechts)

Die Ätztiefe (Etch deepness) wurde anhand eines Abgleiches zwischen der Ätzzeit (Etch time) und der Höhe des entstandenen Ätzkraters abgeleitet (mittels Profilometrie erfasst). Für den Verbund ergibt sich somit eine Schichtdicke von 410 nm. Diese liegt deutlich unterhalb der mittels REM ermittelten, stimmt jedoch annähernd mit der mittels Profilometrie bestimmten überein.

Da allerdings für sämtliche Bestandteile des Verbundes eine einheitliche Ätzrate vorausgesetzt wurde, wird die Dicke der Py-Schichten, für die sich ca. 60 nm ergeben, vergleichsweise überbewertet. Der Sollwert hierfür beträgt etwa 35 nm, welcher auch nahezu mittels Profilometrie bestimmt wurde. Die Schichtdicke der SG-Schichten fällt mit 260 nm dementsprechend geringer aus als der anhand der Messung der Einzelschichten erwartete Wert.

Die Py-Beschichtung an der Oberfläche besteht erwartungsgemäß beinahe ausschließlich aus Si und O, wobei oberflächennah auch geringe Mengen an C vorkommen. Diese stammen aus einer dünnen Schicht aus kohlenstoffhaltigem Material, die üblicherweise als Verunreinigung (Adventitious Carbon) auf Oberflächen auftritt, die der Atmosphäre ausgesetzt wurden [198-200].

Innerhalb der SG-Schicht wird hingegen zusätzlich N detektiert und der C-Anteil steigt erheblich an, was die Anwesenheit der Aminopropyl-Gruppe bestätigt bzw. von sekundären und tertiären Aminen im Netzwerk. Infolgedessen sinkt sowohl der Gehalt an Si als auch der an O, wobei der O-Anteil generell zum Inneren der Schicht hin abnimmt. Dies resultiert aus der Gegenwart von adsorptiv gebundenen

OH-Gruppen und den bereits erwähnten Verunreinigungen an der Oberfläche, die in der Py-Schicht auf dem Substrat nicht vorliegen.

Der erste Übergang erfolgt von der Py- zur HS-Schicht (Ätztiefe etwa 60 nm) und wirkt schmaler als der zweite (Ätztiefe etwa 320 nm), der von HS zu Py verläuft. Dieser Effekt könnte bedingt durch die Beeinflussung der Sol-Gel-Beschichtung infolge der Wärmeeinwirkung bei der Übersichtung mittels CCVD auftreten. Auf atomarer Ebene betragen die Übergangsareale lediglich 40 bis 80 nm, was die aus den mikroskopischen Aufnahmen abgeleitete These stützt, dass die Übergangsbereiche zwischen den Grenzflächen der einzelnen Schichten sehr kompakt sind.

Für die Mehrlagenaufbauten aus fünf Einzelschichten wurden analoge Betrachtungen durchgeführt, wobei sich eine mittlere Dicke für die Beschichtung von  $785 \pm 34$  nm ergab. Diese ist aufgrund von dahingehenden Anpassungen ebenfalls relativ unabhängig von der Zwischenschicht und wurde bei der Berechnung der Permeationskoeffizienten zugrunde gelegt. Anhand der profilometrischen Messung für das System 3P/2S6 ist eine derartige Untersuchung in Abbildung 4.36 veranschaulicht.

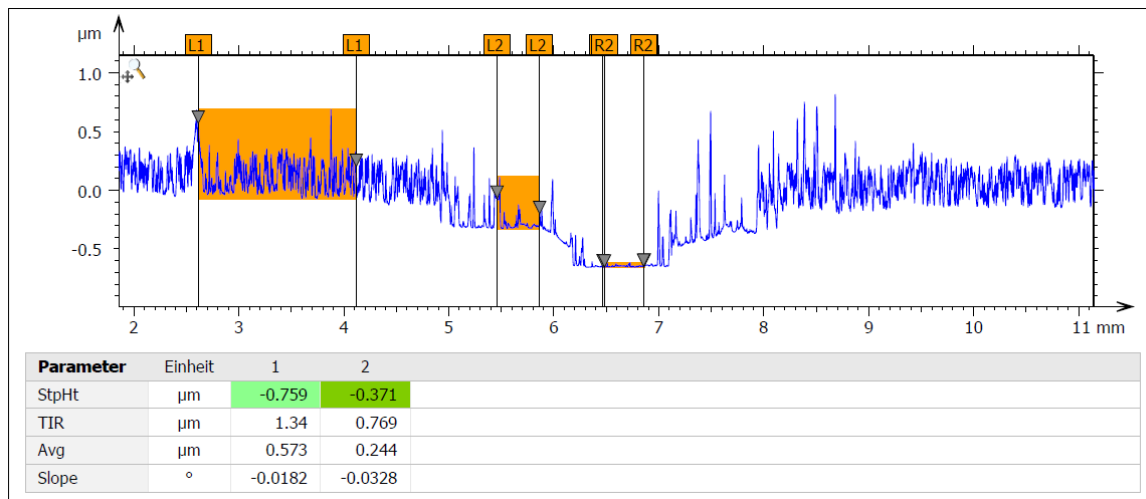


Abb. 4.36: Profil eines Mehrschichtsystems, bestehend aus fünf Einzelschichten (drei CCVD- und zwei Sol-Gel-Schichten), mit präpariertem Übergang zum Substrat

Der Absatz ergibt sich präparationsbedingt bei der Erzeugung der auszumessenden Unterbrechung in der Schicht. Zur Einbringung dieser wird auf das unbeschichtete Substrat ein lösungsmittelbeständiger Lack aufgetragen, der die Aufbringung der Sol-Gel-Schicht übersteht. Dennoch kann dieser teilweise unterwandert werden, was die Entstehung einer Stufe auf der Ebene der ersten Kombinationsschicht aus CCVD und Sol-Gel-Technik mit einer mittleren Höhe von etwa  $348 \pm 26$  nm bewirkt.

#### 4.6.5 Überblick zu den anwendungsrelevanten Kennwerten der Mehrlagenaufbauten

Die Schichtdicke ist ein wichtiger Parameter bei der Einschätzung der Barrierewirkung der Verbünde, da diese direkt proportional zu den Permeationskoeffizienten OP und WVP ist. Deshalb wurde deren Bestimmung zuvor ausführlich dargestellt. Für die Dreischichtsysteme beträgt der zugrundeliegende



Wert 377 nm und für die Fünfschichtsysteme 785 nm. Die resultierenden Permeationskoeffizienten beziehen sich auf diese Angaben und sind mit den erhaltenen Werten für die optische Transmission für sämtliche Mehrlagenaufbauten in Tabelle 4.13 zusammengefasst.

Tab. 4.13: Gegenüberstellung der Permeationskoeffizienten für Sauerstoff und Wasserdampf sowie der optischen Transmission für Mehrschichtsysteme (Werte der PET-Folie: OP = 1320 ( $\text{cm}^3 \mu\text{m}) / (\text{m}^2 \text{ d bar})$ , WVP = 6076 ( $\text{g } \mu\text{m}) / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  sowie T (550nm) = 86,2 %)

Probe	OP	WVP	T (550nm)
	$[(\text{cm}^3 \mu\text{m}) / (\text{m}^2 \text{ d bar})]$	$[(\text{g } \mu\text{m}) / (\text{m}^2 \text{ d bar})]$	[%]
2P/S6	$4,5 \cdot 10^{-2}$	27,9	87,1
2P/HS	$6,0 \cdot 10^{-2}$	17,9	77,8
2P/S6H	$6,0 \cdot 10^{-2}$	24,4	77,5
2P/ZP	$1,1 \cdot 10^{-1}$	23,7	78,3
3P/2S6	$5,9 \cdot 10^{-2}$	54,8	85,2
3P/2HS	1,3	41,2	72,5
3P/2S6H	$3,5 \cdot 10^{-2}$	26,3	72,0
3P/2ZP	$2,0 \cdot 10^{-1}$	31,0	77,3

Bei den schichtdickenbezogenen Parametern ist der Unterschied zwischen Verbundsystemen aus drei oder fünf Einzelschichten für die Sauerstoffpermeation zu vernachlässigen. Sämtliche Werte liegen um  $5 \cdot 10^{-2} (\text{cm}^3 \mu\text{m}) / (\text{m}^2 \text{ d bar})$ , was belegt, dass durch die Zusatzschichten keine weitere Synergie erzeugt werden kann.

Diese tragen folglich nur in dem Maße zur Barriereverringerng bei, wie dies aufgrund der steigenden Schichtdicke vorgegeben ist. Wie bereits erwähnt, resultiert dies vermutlich vorrangig daraus, dass im Verbund mit rauen Systemen ab der dritten Schichtlage keine durchgängig homogene Barrierschicht generiert werden kann. Des Weiteren lassen sich Defekte in der Barrierschicht lediglich bis zu einem gewissen Grad durch die Zwischenschichten kompensieren bzw. können bestimmte Additive in diesen weitere erzeugen, die tendenziell eher im nm-Bereich liegen.

Daher stagnieren die Transmissionsraten für Wasserdampf in Relation zur Schichtanzahl beinahe, wodurch sich der entsprechende Permeationskoeffizient für Fünfschichtsysteme z. T. formal sogar erhöht. Infolgedessen vergrößert sich die Diskrepanz zwischen OP und WVP zunehmend.

Ausschließlich mit S6H als Zwischenschicht im Verbund kann die WVP nahezu beibehalten werden, was aus einer synergetischen Verringerung der WVTR resultiert. Da sich die Transmissionsraten der anderen Systeme dennoch ebenfalls über eine Steigerung der Anzahl an beteiligten Einzelschichten senken lassen, erweitert sich hierdurch gegebenenfalls auch deren Anwendungsfeld.

Die optischen Kennwerte der Substratfolie Transmission, Clarity und Haze werden allesamt durch die Aufbringung einer Beschichtung beeinträchtigt. Die Applikation einer einzelnen Pyrosil-Schicht bewirkt bereits eine Zunahme des Haze-Wertes um 8,6 %, weshalb Systeme mit dieser als obere Deckschicht zumindest ähnliche Werte aufweisen.

Dies führt zu einer sukzessiven Verminderung der gerichteten Transmission infolge der zunehmenden Eintrübung der Folie mit steigender Anzahl an Py-Schichten. Durch einzelne SG-Systeme wird zudem die Tiefenschärfe reduziert, was die optische Güte zusätzlich herabsetzt.

Die mittlere Dicke der Dreischichtsysteme weicht mit 377 nm relativ stark von den Modellvorgaben für  $d_{550nm}$  von 327,4 nm ( $k = 3$ ) bzw. 436,5 nm ( $k = 4$ ) gemäß Gleichung 2.9 ab. Dementsprechend lässt sich der Reflexionsgrad nicht maßgeblich durch destruktive Interferenz senken. Als Näherung wurde dabei für den Brechungsindex der Verbundsysteme mit HS, S6H und ZP als Zwischenschicht ein mittlerer, homogener Wert angenommen. Mehrfachbeugungen und -reflexionen an den Grenzflächen innerhalb der Schichtstapel werden daher nicht berücksichtigt.

Bei einer mittleren Schichtdicke von 785 nm ist die Übereinstimmung für Fünfschichtsysteme mit dem idealen Wert von 763 nm ( $k = 7$ ) deutlich höher als bei denen aus drei Einzelschichten. Dies bewirkt eine vergleichsweise geringe Abnahme der optischen Transmission infolge der Aufbringung der zwei weiteren Schichten. Die Gesamtabnahme des T-Wertes beträgt bei den Verbundsystemen mit den rauen Zwischenschichten aus HS und S6H aus fünf Einzelschichten trotzdem etwa 14 %.

Lediglich Verbundsysteme mit S6 als Zwischenschicht wirken diesen Effekten aufgrund der glättenden Wirkung sowie des Brechzahlunterschiedes zur anorganischen Barrierschicht entgegen. Aber auch die hochtransparenten ZP-Beschichtungen tragen begrenzt zum Erhalt der Lichtdurchlässigkeit des Verbundes bei, da dieser unabhängig von der Schichtanzahl nicht weiter eintrübt.

Allerdings sinkt der Wert bei 3P/2ZP für die gerichtete Transmission um ungefähr 9 % und der für die Tiefenschärfe um 10 % im Vergleich zum unbeschichteten Substrat. Mit S6 bleibt diese jedoch nahezu unverändert, weshalb Systeme mit derartigen Zwischenschichten einen optimalen Kompromiss aus hoher Barrierewirkung bei gleichwertiger Lichtdurchlässigkeit bieten.

#### 4.6.6 Abgleich zu literaturbekannten und kommerziellen Systemen

Um eine Einordnung der hergestellten Verbundbeschichtungen vornehmen zu können, werden deren Barrierewerte nachfolgend mit Systemen aus der Literatur sowie kommerziellen abgeglichen. Für den Vergleich mit diesen dienen zunächst die Permeationskoeffizienten, da der Bezug zur Schichtdicke eine Abschätzung der relativen Effektivität ermöglicht. Allerdings wird durch unzureichende Angaben das Auffinden von geeigneten Vergleichssystemen erschwert, weil sowohl die Schichtdicken als auch die Messbedingungen bekannt sein sollten. Eine Auswahl an derartigen Mehrlagenaufbauten befindet sich in Tabelle 4.14 (vgl. Abschnitt 3.2.3).

Tab. 4.14: Gegenüberstellung der Werte für die OP sowie die WVP von Verbundschichten mit hoher Barrierewirkung und Abgleich zu den eigens generierten Mehrlagenaufbauten

Beschichtung	Schichtdicke	OP	WVP	Quelle
	[ $\mu\text{m}$ ]	[ $(\text{cm}^3 \mu\text{m}) / (\text{m}^2 \text{ d bar})$ ]	[ $(\text{g } \mu\text{m}) / (\text{m}^2 \text{ d bar})$ ]	
PECVD_ $\text{SiO}_x$	5,6*	$< 5,6 \cdot 10^{-2*}$	2,8	[119]
PVD-SG_ $\text{SiO}_x$	3,5	$3,5 \cdot 10^{-2}$	2,9	[30]
Barix®	4,0	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,3**	[201]
3P/2S6H	0,8	$3,5 \cdot 10^{-2}$	33,6	-
2P/HS	0,4	$6,0 \cdot 10^{-2}$	17,9	

\* angenommener Mindestwert, da Dicke der verwendeten pp-HMDSO-Schichten nicht aufgeführt ( $6 \cdot 100 \text{ nm} + 5 \cdot 1000 \text{ nm}$ ) und  $\text{OTR} < 0,01 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  messtechnisch nicht bestimmbar

\*\* Richtwert unter der Voraussetzung, dass die Messung bei  $38^\circ\text{C}$  und 90 % RH erfolgte (Standard)

In der Tabelle sind vergleichend ebenfalls die Verbundschichten 3P/2S6H und 2P/HS aufgeführt, da mit diesen die geringste OP bzw. WVP erreicht wurde. Von den vorgestellten Systemen weist Barix® die niedrigsten Permeationskoeffizienten auf, wobei die OP sich nicht maßgeblich von den anderen und auch den selbst aufgetragenen Beschichtungen unterscheidet.

Die WVP von Barix® fällt hingegen um eine Größenordnung tiefer aus als die von den in der Literatur beschriebenen Schichten und diese liegt wiederum eine Größenordnung unter der, welche sich mit den entwickelten CCVD-SG-Systemen umsetzen lässt. Bei den Vergleichsbeschichtungen ist jedoch jeweils mindestens ein Vakuumprozess beteiligt und die Schichtstapel sind deutlich dicker.

Für den Barix®-Aufbau werden sogar beide Schichtsysteme unter Vakuum in separaten Reaktoren abgeschieden (PVD sowie CVD). Der entstehende Verbund bleibt trotz der vergleichsweise hohen Anzahl an beteiligten Einzelschichten (üblicherweise acht) mit einem T-Wert von über 90 % auf PET hochtransparent [201,202].

Das Defizit der CCVD-Barriereschichtung hinsichtlich der Sperrwirkung gegenüber Wasserdampf lässt sich demnach nicht zufriedenstellend über die SG-Zwischenschichten ausgleichen und überträgt sich auf den Verbund. Dabei konnte selbst durch die Epoxid-Komponente bzw. das Schichtsilikat im Sol keine ausreichende Versiegelung bzw. Verlängerung der Diffusionswege erzielt werden. Jedoch sind die eigens applizierten Verbundschichten wesentlich unaufwendiger in der Herstellung, welche kontinuierlich von Rolle-zu-Rolle und vollständig unter Atmosphärendruck erfolgen kann. Daher ist diese problemlos in bestehende Fertigungslinien integrierbar.

Darüber hinaus müssten sich die Transmissionsraten mit einer höheren Anzahl an aufgetragenen Einzelschichten analog zu dem Barix®-System theoretisch nochmals senken lassen. Insbesondere wenn sich die Rauheit der Zwischenschichten verringern lässt, könnten Systeme mit HS sowie S6H ebenfalls ausgeprägtere Synergieeffekte bei der Barrierewirkung unter Erhalt der Transparenz des Verbundes erzeugen.

Derartige Effekte sollten sich über eine chemische Anpassung der Sol-Zusammensetzung (z. B. über Einbringung von Reaktivverdünnern) oder eine veränderte Aufbringungsmethodik (z. B. Sprühauftrag) erzielen lassen. Eine Modifikation für die Aushärtungs- sowie Trocknungsbedingungen der Schichten wäre ebenso anzustreben. Dadurch könnte der Prozess beschleunigt werden und die Morphologie der Schichten dahingehend optimiert, dass die Transmissionsraten möglichst gering ausfallen, während die optischen Kennwerte annähernd konstant bleiben.

Diese Parameter geben nämlich eigentlich das potentielle Anwendungsfeld der Verbundschichten vor. Mit sämtlichen Mehrlagenaufbauten konnten sehr niedrige OTR-Werte von unter  $10^{-1} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  erreicht werden. Um die WVTR auf etwa  $10^0 \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  zu reduzieren sind hingegen Verbundsysteme erforderlich, die aus fünf Einzelschichten aufgebaut sind. Diese eignen sich prinzipiell allesamt für eine Verwendung als Verpackungsmittel, wobei sich auch empfindliche Lebensmittel sowie Medikamente schützen lassen. Für Anwendungen, bei denen zusätzlich eine hohe optische Güte der Beschichtung gefordert wird, wäre hingegen der Verbund 3P/2S6 vorzuziehen.

Diese Werte sind durchaus konform zu denen von kommerziellen Barrierefolien aus den Bereichen Verpackung und Versiegelung, bspw. EVAL<sup>®</sup> EF-XL aus EVA von Kuraray mit einer OTR von bis zu  $0,2 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  (20 °C / 0 % RH) [203]. Auch die Kennwerte der Extendo<sup>®</sup>-Serie von Taghleef Industries befinden sich in dieser Größenordnung [204]. Das transparente Produkt EXTENDO XTMU weist z. B. eine OTR von  $0,1 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  (23 °C bei 0 % RH) sowie eine WVTR von  $5 \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  (38 °C bei 90 % RH) auf.

Allerdings liegen die Schichtdicken bei den aufgeführten Erzeugnissen im Bereich von 12 bis 25 µm (EVAL<sup>®</sup>) bzw. 20 bis 30 µm Gesamtdicke (EXTENDO). Diese fällt somit wesentlich höher aus als die der eigens generierten Verbundschichten von 0,8 µm bzw. 13 µm Gesamtdicke.

Darüber hinaus sind die Beschichtungen prinzipiell lebensmittelverträglich, da diese keine als Gefahr- oder Giftstoffe deklarierten Bestandteile enthalten. Aufgrund der einseitigen Beschichtung wird zudem die Siegelfähigkeit der Folien nicht beeinträchtigt, was für eine Einsetzbarkeit im Verpackungssektor enorm wichtig ist.

Die Beschichtungen weisen ebenfalls eine hohe Langzeitstabilität auf, wobei die angegebenen Werte für die Transmissionsraten auch noch nach Monaten ohne spezielle Lagerung vorliegen. Dies lässt sich vorrangig auf die hohe Beständigkeit der anorganischen Deckschicht aus SiO<sub>x</sub> zurückführen, die mittels CCVD abgeschieden wurde. Ein Schutz vor chemischer und mechanischer Belastung sowie vor UV-Einwirkung ist durch diese weitestgehend gewährleistet.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Über eine Kombination von verschiedenartig erzeugten Einzelschichten konnten Verbundsysteme aufgebaut werden, die eine hohe Barrierewirkung und Transparenz aufweisen. Deren Abscheidung auf Polymerfolien erfolgte vollständig unter Atmosphärendruck mit Verfahren, die eine Prozessierung von Rolle-zu-Rolle ermöglichen.

Die anorganischen Schichten aus  $\text{SiO}_x$  wurden aus der Gasphase mittels Combustion Chemical Vapor Deposition (CCVD) abgeschieden. Diese fungierten stets als Start- sowie Deckschicht im System und lieferten einen hohen Beitrag zur Barrierewirkung. Zur Flexibilisierung wurden anorganisch-organische Hybridschichten eingebracht, deren Erzeugung aus der flüssigen Phase mittels Sol-Gel-Technologie (SG) erfolgte. Diese wirkten sich im Verbund positiv auf die optischen Eigenschaften des Substrates aus. Die Sperrwirkung gegenüber den Testgasen konnte über eine Anpassung der Bestandteile im zugrundeliegenden Sol maßgeblich erhöht werden.

Als Alternative zu den SG-Beschichtungen wurden Zwischenschichten untersucht, deren Generierung über eine Zwillingspolymerisationsreaktion (ZP) erfolgte. Die Einbringung von Epoxiden ermöglichte in Verbindung mit einem funktionalen Zwillingsmonomer eine Kombination der ZP mit einer Polyaddition. Mit den ebenso aus der Flüssigphase applizierten Beschichtungen ließ sich jedoch keine signifikante Barrierewirkung erreichen. Allerdings zeichneten sich diese Schichten durch eine hohe optische Güte aus, weshalb diese ebenfalls in Mehrschichtsysteme integriert wurden.

Zum Aufbau der Kombinationsschichten dienten drei bzw. fünf Einzelschichten. Ein Dreischichtsystem bestand folglich aus zwei CCVD-Schichten (Anfangs- und Deckschicht) sowie einer Zwischenschicht, die über SG oder ZP erzeugt wurde. Um ein Fünfschichtsystem zu generieren wurde eines aus drei Einzelbeschichtungen um zwei weitere ergänzt (eine SG- oder ZP-Schicht sowie eine CCVD-Schicht), wodurch sich eine abwechselnde Abfolge von CCVD- und SG- / ZP-Schichten ergab (vgl. Abb. 4.30). Sämtliche Verbundschichten sowie Einzelkomponenten des Systems wurden bezüglich Oberflächenstruktur und Schichtzusammensetzung untersucht, um eine Korrelation zu deren Barrierewirkung und zu den optischen Eigenschaften herzustellen.

### 5.1 Einsetzbarkeit der entwickelten Verbundschichten

Die hergestellten Mehrschichtsysteme können nominal als Verpackungsmaterial für Lebensmittel und Medikamente eingesetzt werden. Dies verdeutlicht Abbildung 5.1 anhand der Gegenüberstellung der Sauerstofftransmissionsrate (OTR) sowie der Wasserdampftransmissionsrate (WVTR) für derartige Verbundschichten und deren anwendungsbezogene Einordnung.

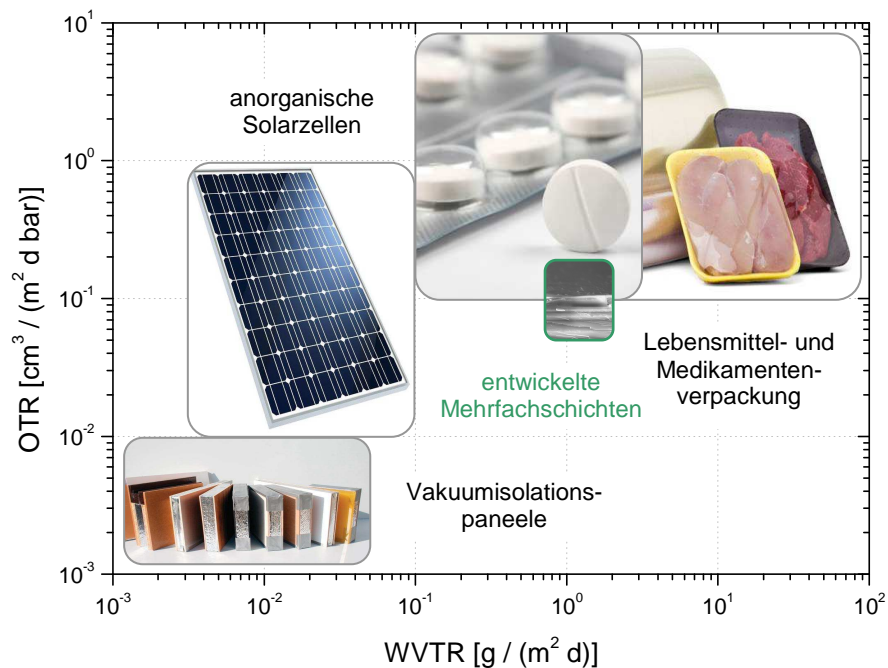


Abb. 5.1: Abdeckungsbereich für OTR und WVTR durch die entwickelten Schichtstapel in Relation zu Anforderungen aus ausgewählten Einsatzgebieten

Sowohl die Barrierewirkung als auch die optischen Kennwerte der beschichteten PET-Folien erfüllen demnach die industriellen Vorgaben. Dabei liegt die Gesamtschichtdicke der Verbundsysteme deutlich unter der von konventionellen Verpackungsmaterialien.

Obwohl die Transmissionsraten für die Einsetzbarkeit maßgeblich sind, ermöglicht die Berechnung der Permeationskoeffizienten eine Abschätzung der Durchlässigkeit für die Beschichtungen selbst, welche auf deren Schichtdicke normiert ist. Die mit den eigens aufgetragenen Mehrlagenaufbauten erreichte Sauerstoffpermeabilität (OP) liegt dabei durchaus in der Größenordnung, die literaturbekannte sowie kommerzielle Beschichtungssysteme aus alternierenden Einzelschichten aufweisen. Deren Wasserdampfpermeabilität (WVP) fällt jedoch eine Größenordnung höher aus als die der Vergleichsverbünde, die anorganische PECVD- bzw. PVD-Barrierschichten enthalten. Allerdings ist basierend auf diesen Resultaten davon auszugehen, dass mit dickeren Mehrschichtsystemen (Erhöhung der Anzahl an beteiligten Einzelschichten) weitere Anwendungsfelder erschlossen werden können, z. B. in der Solar- und Photovoltaikbranche sowie für Vakuumisolationspaneele und eventuell organische Elektronik.

## 5.2 Beitrag der Einzelschichten zur Barrierewirkung und Transparenz

Für die selbst generierten Barriereverbünde wurde mittels CCVD eine  $\text{SiO}_x$ -Schicht auf PET-Folien ( $\text{OTR} = 110 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$ ,  $\text{WVTR} = 16 \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  sowie  $T = 86 \%$ ) appliziert, welche aufgrund der geringen Anzahl an Makrodefekten bereits über eine sehr hohe Sperrwirkung gegenüber Sauerstoff verfügt. Die OTR einer 35 nm dicken Schicht beträgt dabei  $0,36 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$ . Für Wasserdampf fällt der Barriereeffekt mit einer WVTR von  $4,4 \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  hingegen vergleichsweise gering aus, was darauf zurückzuführen ist, dass für diesen andere Permeationsmechanismen zur Verfügung stehen

als für Sauerstoff. Wahrscheinlich wäre ein Durchtritt mittels Kapillarkondensation, welche sich auf Nanodefekte bezieht. Eine Verringerung des Defektdurchmessers sowie der -häufigkeit (Senkung der Porosität) bzw. eine Versiegelung dieser Defekte sollte daher vorrangig angestrebt werden.

Über die Aufbringung einer Folgeschicht sollte eine derartige Kompensation umgesetzt werden, wobei eine nasschemische Abscheidung bevorzugt wurde. Dafür eignen sich vorzugsweise Beschichtungen, die mittels Sol-Gel-Technologie erzeugt werden. Diese Schichten ließen sich durch entsprechende chemische Modifikation der zugrundeliegenden Sole ebenfalls mit Barriereigenschaften versehen.

Als Basis fungierte ein Sol mit einem Aminosilan, in das aluminiumhaltige Komponenten, Epoxide und Nanopartikel bzw. Füllstoffe eingebracht wurden. Durch die Einbindung von Aluminium in das hybride  $\text{SiO}_x$ -Netzwerk konnte die Dichte des anorganischen Netzwerkanteiles gesteigert werden, während sich der organische Anteil über die Zugabe von Epoxiden erhöhen ließ. Daraus resultierte, neben dem Erhalt der Flexibilität der Schicht, eine Abnahme der OP um 88 % auf  $2,5 \text{ (cm}^3 \mu\text{m) / (m}^2 \text{ d bar)}$  (dies entspricht  $7 \text{ cm}^3 \text{ / (m}^2 \text{ d bar)}$ ) sowie eine Zunahme der optischen Transmission um 2 %. Die WVTR der Substratfolie konnte infolge der Abscheidung einer solchen Sol-Gel-Beschichtung nicht wesentlich beeinflusst werden.

Dies gelang erst durch die Einbettung von Mikroplättchen aus Hectorit mit einem Aspektverhältnis von ungefähr 25.000. Hiernach lag die OTR mit  $0,2 \text{ cm}^3 \text{ / (m}^2 \text{ d bar)}$  im Bereich der einer anorganischen Schicht, während sich die WVTR zumindest um 53 % auf  $8,4 \text{ g / (m}^2 \text{ d)}$  reduzierte. Allerdings nahm dadurch ebenso die optische Durchlässigkeit der Beschichtung ab und die Rauheit stark zu.

Als Alternative zu den Sol-Gel-Schichten wurden Systeme in Betracht gezogen, deren Synthese über Zwillingspolymerisation erfolgte. Diese wiesen zwar eine geringe Barrierewirkung auf, zeichneten sich aber durch eine hohe optische Güte aus. In Analogie zu den Untersuchungen zur SG-Technologie fungierte ein aminofunktionales Monomer als Ausgangsstoff, welches mit einer Epoxid-Komponente umgesetzt wurde. Die Eigenschaften der resultierenden Beschichtung hingen hierbei wesentlich vom molaren Verhältnis der Reaktanten ab. Der höchste Wert für die optische Transmission von 88 % wurde jedoch mit einer Schicht aus dem reinen Zwillingsmonomer erzielt, weshalb diese zum Aufbau von Verbundschichten diene.

Die Mehrlagensysteme bestanden aus drei bzw. fünf Einzelschichten, die eine alternierende Abfolge von CCVD und Sol-Gel- bzw. Zwillingspolymerschichten aufwiesen. Die Zwischenschichten wurden aus drei verschiedenen Solen und einem Zwillingsmonomer hergestellt. Hierdurch entstanden vier unterschiedliche Dreischicht- sowie Fünfschichtsysteme. Eine Kombination aus den Einzelschichten ermöglichte sowohl eine Reduzierung der OTR (von  $10^{-1}$  auf  $10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ / (m}^2 \text{ d bar)}$ ) als auch der WVTR (von  $10^0$  auf  $10^{-1} \text{ g / (m}^2 \text{ d)}$ ) um eine Größenordnung, welche durchaus anwendungsrelevant ist.

Allerdings fiel die Abnahme der Transmissionsraten infolge der Stapelung der Schichten niedriger aus als erwartet, da die Wechselwirkungen zwischen den Verfahren die Barrierewirkung tendenziell eher beeinträchtigen. Der Wärmeeintrag bei der CCVD-Technik wirkt sich offenbar negativ auf die darunterliegende SG- oder ZP-Schicht aus. Ferner ist ein glättender Effekt über die nasschemisch applizierten Beschichtungen immens bedeutsam, damit durch die anorganische Folgeschicht eine Sperrwirkung

aufgebaut werden kann. Hierauf begründet sich höchstwahrscheinlich der geringe Unterschied in der Durchlässigkeit zwischen Systemen aus drei und fünf beteiligten Schichten.

Dennoch konnten Verbundschichten mit einer hohen Barrierewirkung sowie Transparenz vollständig unter Atmosphärendruck abgeschieden werden. Zudem gestatten die angewendeten Verfahren eine Prozessierung von Rolle-zu-Rolle, was die Systeme wirtschaftlich lukrativ macht. Mit diesen ist folglich eine großflächige Aufbringung mit hohem Durchsatz möglich.

### 5.3 Ausblick

Zur Erweiterung des Anwendungsbereiches der entwickelten Verbundschichten ist insbesondere eine weitreichendere Senkung der WVTR erforderlich. Aufgrund der Wirtschaftlichkeit wurden Folien aus PET als Substratmaterial gewählt. Falls dies das Einsatzgebiet zulässt, wäre eine Optimierung der Barriereigenschaften jedoch ebenso über eine Abstimmung des Substrates denkbar, z. B. Folien aus BOPP oder HDPE ab einer Dicke von 30  $\mu\text{m}$ . Diese hätten bereits Ausgangswerte für die WVTR von etwa 1 g / ( $\text{m}^2 \text{ d}$ ) (vgl. Tabelle 3.1).

Um die optischen Eigenschaften bei maximaler Gasbarriere zu erhalten, sollte primär die Rauheit der SG-Schichten mit Hectorit verringert werden. Dies kann über eine Anpassung des Auftragsverfahrens erfolgen, z. B. über Sprühdüsen, was sich anscheinend positiv auf die Vorausrichtung der Plättchen auswirkt [173]. Dadurch ergibt sich zudem eine glattere Basisschicht für die darauffolgende CCVD-Schicht, woraus eine Minderung der diffusen Beugung an den Grenzflächen resultiert. Darüber hinaus sollte sich die synergetische Wirkung der Kombination aus anorganischer und hybrider Beschichtung hinsichtlich einer Defektkompensation erhöhen lassen.

Alternativ wäre ebenfalls eine beidseitige Schichtaufbringung möglich (Sandwich-Aufbau), wodurch zusätzlich die Gasaufnahme (insbesondere von Wasserdampf) über unbeschichtete Substratareale vermindert werden könnte. Dies effektiviert die Trocknung der Polymerfolie, welche unmittelbar vor der Schichtabscheidung erfolgen sollte.

Des Weiteren wäre generell eine Optimierung des Trocknungs- bzw. Komprimierungsprozesses der nasschemisch aufgetragenen Beschichtungen anzustreben. Hierfür könnte bspw. der Wärmeeintrag des CCVD-Prozesses genutzt werden, indem die SG- oder ZP-Schicht nach einer kurzen, definierten Vortrocknung direkt beflammt wird (ohne oder mit Precursor).

In diesem Zusammenhang wurde ebenso eine Plasmabehandlung untersucht, mit der jedoch keine Beschleunigung der Vernetzung oder Trocknung erreicht werden konnte. Allerdings wäre diese Methodik vielleicht bei der Polymerisation der Zwillingsmonomere hilfreich.



## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Substratmaterial

Als Substrat für die Beschichtungen diente eine Folie aus PET von MITSUBISHI POLYESTER FILM mit dem Vertriebsnamen Hostaphan® RNK. Diese zeichnet sich durch eine hohe Temperatur- sowie Formstabilität aus, da das Material biaxial orientiert sowie coextrudiert vorliegt. Des Weiteren weist die Folie eine vergleichsweise hohe Gasbarriere ( $OTR = 110 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  und  $WVTR = 16 \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  für eine  $12 \text{ }\mu\text{m}$  dicke Folie) bei einer hohen Transparenz von 90 % auf [184]. Diese Herstellerangaben wurden experimentell geprüft und konnten weitestgehend bestätigt werden. Die OTR von einer  $12 \text{ }\mu\text{m}$  dicken Folie liegt bei  $110,3 \pm 2,1 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  und die WVTR bei  $15,9 \pm 1,5 \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$ .

Lediglich der Wert für die optische Transmission weicht geringfügig ab. Mittels UV/VIS-Spektroskopie wurde eine Durchlässigkeit von 86,2 % bei 550 nm ermittelt. Allerdings bezieht sich diese Angabe auf die gerichtete Transmission. Der mit einem Hazemeter (diffuse Transmission) bestimmte Wert lag bei 91,0 % und ist, in Analogie zu dem Wert aus dem Datenblatt, konform zu ASTM-D 1003.

Für diese Folien wurde weiterhin die Gültigkeit der Normierung gemäß Gl. (2.2) anhand einer Dicke von 12 und  $100 \text{ }\mu\text{m}$  geprüft. Da sich für die  $100 \text{ }\mu\text{m}$  dicke Folie eine OTR von  $13,0 \pm 0,8 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  ergab, liegt eine hohe Übereinstimmung zu dem theoretischen Wert vor:

$$TR_{100} = TR \cdot \frac{d}{100 \text{ }\mu\text{m}} = 110 \frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2 \text{ d bar}} \cdot \frac{12 \text{ }\mu\text{m}}{100 \text{ }\mu\text{m}} = 13 \frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2 \text{ d bar}} \quad (6.1)$$

Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass die Normierung für die Tab. 3.1 zugrundeliegenden Werte ebenfalls zulässig ist. Sämtliche nachfolgenden Betrachtungen beziehen sich auf Substrate aus PET mit einer Dicke von  $12 \text{ }\mu\text{m}$ .

Als Äquivalentsubstrate für einige Analyseverfahren dienten Glasscheiben oder Si-Wafer (explizit bei den entsprechenden Methoden aufgeführt). Diese Substrate wurden verwendet, falls Anforderungen an den Untergrund bestanden, welche die Folien nicht erfüllten (z. B. Durchlässigkeit für Strahlung, Härte oder Ebenheit).

### 6.2 Herstellung der Beschichtungslösungen

Im Vorfeld zur Verfahrensauswahl wurden ebenso Versuche mit Beschichtungen durchgeführt, deren Abscheidung mittels PECVD unter Atmosphärendruck erfolgte. Diese Schichten wurden einbezogen, um deren Eignung als Deckschicht für das Verbundsystem zu überprüfen. Als Precursoren fungierten dabei siliziumorganische Verbindungen. Mit diesen Schichten ließ sich jedoch keine Barrierewirkung aufbauen, weshalb auf eine weiterführende Verwendung verzichtet wurde.

Die Beschichtung der PET-Folien erfolgte demnach ausschließlich über CCVD (Pyrosil®-Technik) und das Sol-Gel- bzw. das Zwillingspolymerverfahren (nasschemische Aufbringung). Nachfolgend ist die Herstellung der Beschichtungsstoffe für diese drei Methoden ausführlich beschrieben.

### 6.2.1 Precursoren für die CCVD-Technik

Als Precursor für die Pyrosil®-Beschichtungen ( $\text{SiO}_x$ ) diente ein Gemisch mit den Hauptbestandteilen Hexamethyldisiloxan (HMDSO) sowie Isopropylalkohol (IPA), welches als CH-Liquid vertrieben wird (Sura Instruments). Dieses wurde direkt vor dem Gebrauch gerührt und spätestens nach einem Monat verworfen. Unmittelbar vor der Schichtapplikation erfolgte eine Überführung der Beschichtungslösung in das entsprechende Behältnis, das anschließend an die Pumpeneinheit der Beschichtungsanlage angeschlossen wurde.

### 6.2.2 Sol-Synthese

#### 6.2.2.1 Herstellung der Sole auf Si-Basis

Die Vermengung der Ausgangsstoffe erfolgte bei sämtlichen Solen in einem Dreihalskolben, der mit einem Thermometer und einem pH-Wert-Messgerät ausgestattet wurde. Falls erforderlich, wurde der Kolben eisgekühlt, um das Reaktionsgemisch auf  $< 15\text{ °C}$  zu halten (betrifft die Sole Si1 bis Si3). Die Zugabe von Katalysatoren, Zusatzstoffen sowie die des Wassers erfolgte tropfenweise unter Rühren über die dritte Öffnung des Kolbens. Eine Übersicht zu den hergestellten Solen auf Si-Basis befindet sich in Tabelle 6.1.

Tab. 6.1: Bestandteile der synthetisierten Si-Sole sowie Lösungsmittel- und Trocknungsart

Sol	Bestandteile	Reinheit / Hersteller	Anteil [wt%]	Lösungsmittel / Trocknung
Si1	TMOS	98 % / ABCR	18	organisch (PrOH) / thermisch härtend
	GLYMO	98 % / ABCR	47	
	AMEO	98 % / ABCR	5	
	ABO	98 % / ABCR	11	
	ZPO	70 % (in PrOH) / ABCR	19	
Si2	TMOS	s. Si1	20	$\text{H}_2\text{O}$ / thermisch härtend
	GLYMO	s. Si1	40	
	ZPO-TEA	s. Si1, TEA: 98,5 % / Fluka	16 - 6	
	ABO-TEA		9 - 9	
Si3	GLYMO	s. Si1	70	organisch / thermisch härtend
	ABO-EAA	s. Si1, EAA: $\geq 99\%$ / Fluka	20 - 10	
Si4	TMOS	s. Si1	8	organisch (MeOH) / UV härtend
	VTMO	40 % (MeOH) / Sigma-Aldrich	92	
Si5	MEMO	98 % / ABCR	66	organisch (PrOH) / UV härtend
	ZPO-MAS	s. Si1, MAS: $\geq 99\%$ / Merck	28 - 6	
Si6	AMMO	97 % / Alfa Aesar	28	organisch / thermisch härtend
	EtOH	-	72	

Die Silane, z. B. Tetramethoxysilan (TMOS), (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilan (GLYMO) sowie (3-Aminopropyl)triethoxysilan (AMEO), wurden stets vorgelegt und mit Lösungsmittel, z. B. Ethanol (EtOH) und *n*-Propanol (PrOH), versetzt. Gegebenenfalls erfolgte die Einbringung von anorganischen Netzbildnern, z. B. Aluminium-tri-*sec*-butoxid (ABO) oder Zirkonium-*n*-propoxid (ZPO). Weitere Bestandteile können Tabelle 4.3 (Kap. 4) entnommen werden.

Danach wurde Wasser beigemischt, dem z. T. Salzsäure (0,1 N HCl) als Katalysator (Si2 sowie Si4) zugegeben wurde. In den Solen Si4 sowie Si5 diente 1-Hydroxycyclohexylphenylketon (1 wt%) als UV-Initiator, welches unmittelbar vor der Aufbringung der Sole unter Rühren in das Reaktionsgemisch eingebracht wurde.

Nachfolgend ist exemplarisch die Synthese von Si6 konkreter vorgestellt. Hierbei wurden zunächst 8,97 g (0,05 mol) 3-Aminopropyltrimethoxysilan (AMMO) zu 23,05 g (0,5 mol) Ethanol unter Rühren bei RT zugegeben. Nach einer Rührdauer von 15 min erfolgte tropfenweise die Zugabe von 2,7 g (0,15 mol) destilliertem Wasser, wonach die Mischung für 1 h bei RT weiter gerührt wurde.

Die Sole mit Silanen als Ausgangsstoffe gelten als chemisch stabil und gehören deshalb zu der am häufigsten verwendeten Sol-Klasse [6,50-52]. Allerdings sind die resultierenden  $\text{SiO}_x$ -Schichten ggf. mechanisch, thermisch bzw. chemisch nicht ausreichend beständig. Rein anorganische Schichten bspw. auf der Basis von TMOS oder TEOS neigen bei zu hohen Schichtdicken oder Temperaturen zur Rissbildung und sind nicht beständig gegenüber starken Basen.

#### 6.2.2.2 Synthese Al- und Ti-haltiger Sole

Die zuvor aufgeführten Nachteile sollten sich durch den Einsatz bzw. die Einbeziehung von anderen netzbildenden Substanzen zumindest teilweise kompensieren lassen. Deshalb wurden ebenfalls mit titan- oder aluminiumhaltigen Verbindungen Sole synthetisiert und die erzeugten Beschichtungen hinsichtlich der Barrierewirkung untersucht. Die chemische Struktur von bislang nicht in der Arbeit vorgestellten Chemikalien befindet sich in Abbildung 6.1.

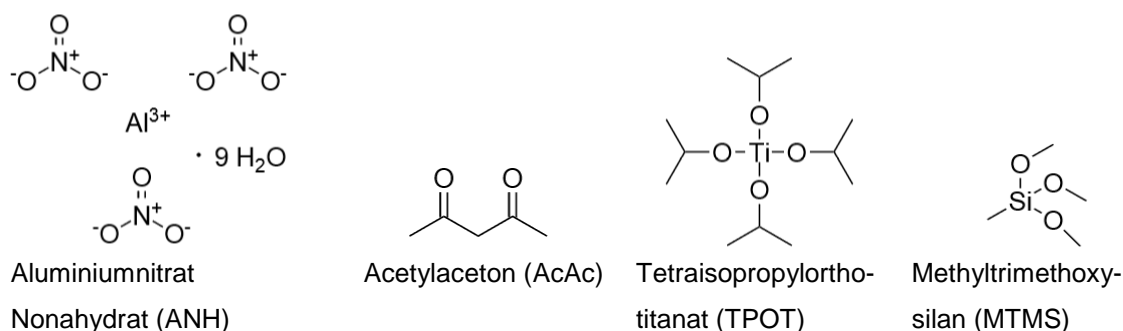


Abb. 6.1: Strukturformeln von netzbildenden Komponenten auf Al- und Ti-Basis sowie die des Stabilisators AcAc

In Tabelle 6.2 ist eine Übersicht zur Zusammensetzung von derartigen Solen enthalten (soweit nicht anders angegeben, erfolgte die Synthese unter RT).

Tab. 6.2: Sole mit weiteren Netzwerkbildnern auf Al- bzw. Ti-Basis sowie Gemische aus diesen

Sol	Bestandteile	Reinheit / Hersteller	Anteil [wt%]	Lösungsmittel / Trocknung
Al1	ANH	98 % / Riedel-de Haën	65	organisch (EtOH) / thermisch härtend
	AcAc	≥ 99 % / Merck	35	
Al2	ABO	98 % / ABCR	12	H <sub>2</sub> O und organisch (EtOH / iOH) / thermisch härtend
	EAA	≥ 99 % / Fluka	6	
	H <sub>2</sub> O	-	82	
Ti1	TPOT	≥ 97 % / Alfa Aesar	94	organisch (EtOH) / thermisch härtend
	H <sub>2</sub> O	-	6	
Ti2	TPOT	≥ 97 % / Alfa Aesar	50	H <sub>2</sub> O / thermisch härtend
	PrOH	-	33	
	AcAc	s. Al1	17	
MS1	Al2	s. Al2	95	organisch (s. Al2) / thermisch härtend
	AMEO	98 % / ABCR	5	
MS2	ABO-EAA	s. Al2	1,4 - 0,8	organisch (s. Al2) / thermisch härtend
	MTMS	97 % / ABCR	75	
	AMEO	s. Al1	13	
	H <sub>2</sub> O	-	10	

Die aluminiumhaltigen Komponenten, wie Aluminiumnitrat Nonahydrat (ANH) und ABO, wurden stets zunächst mit dem Lösungsmittel vermischt, bevor die Zugabe des Stabilisators (z. B. AcAc oder EAA) erfolgte. Nachdem die Reaktionsgemische für mehrere Std. bei RT gerührt wurden, konnte langsam Wasser zugetropft werden (Al2).

Die Synthese der Sole auf Ti-Basis erfolgte prinzipiell analog, allerdings wurde das Wasser lediglich stark verdünnt mit Lösungsmittel zu dem Tetraisopropylorthotitanat (TPOT) gegeben (Ti1) bzw. direkt mit dem Stabilisator versetzt (Ti2). Des Weiteren mussten dem Reaktionsgemisch Katalysatoren (HCl oder HNO<sub>3</sub>) zugegeben werden, um die Bildung von Niederschlägen zu vermeiden bzw. diese wieder zu lösen. Insbesondere die Bestandteile des Soles Ti2 wurden bei einer Temperatur von 80 °C für 8 h gerührt, bevor die Lösung aufklärte.

### 6.2.2.3 Modifikation Si6

Aufbauend auf den gewonnenen Resultaten wurde das Sol-System Si6 eingehender untersucht und chemisch modifiziert. Zunächst erfolgte eine komplette (Si6.1) bzw. partielle (Si6.2) Substitution des (3-Aminopropyl)trimethoxysilans (AMMO) durch (3-Aminopropyl)triethoxysilan (AMEO).

Erneut wurde das Silan bzw. das entsprechende Gemisch vorgelegt und dann mit dem Lösungsmittel Ethanol versetzt. Die Einwaage an AMEO betrug 11,1 g (50 mmol) für Si6.1 sowie 5,6 g (25 mmol) für Si6.2, wobei ebenso 4,5 g (25 mmol) AMMO zugegeben wurden. Nach einer Rührdauer von 15 min erfolgte langsam die Zugabe der entsprechenden Menge an Wasser (1,5-fach molar zum Aminosilan).

Anschließend wurde das Sol nochmals für 1 h gerührt. Die Regulierung der Schichtdicke erfolgte über eine Verdünnung der Sole (Anpassung des Feststoffgehaltes) mit EtOH.

Durch die vollständige Substitution des AMMO durch AMEO ließ sich zumindest die OTR reduzieren, weshalb in dieses System weitere Netzwerkbildner eingebracht wurden. Dies beinhaltete ebenso die Einbringung von ABO, dessen Stabilisierung vorerst über EAA erfolgte. Hierbei wurde das Gemisch aus ABO-EAA dem aus Silan mit Lösungsmittel zugegeben sowie bei RT gerührt (restliche Synthese vergleichbar mit Si6.1). Als optimal erwies sich ein ABO-Anteil von 0,15 wt%, was 19,9 mg ABO zu 10,5 mg EAA (je 0,08 mmol) auf 1,33 g (6,0 mmol) Silan entspricht.

Zudem wurden Epoxid-Komponenten zugegeben, deren Anzahl an Glycidyl-Gruppen und somit auch deren Funktionalität sich unterscheidet. Diese beträgt jeweils  $f = 1$  pro vernetzungsfähiger Einheit und demzufolge zwei für Bisphenol-A-diglycidylether (BADGE), drei für N,N-Diglycidyl-4-glycidyl-oxyanilin (DGGO) und vier für 4,4'-Methylenbis(N,N-diglycidylanilin) (MDGA).

Diese Bestandteile dienten zur Herstellung der Sole SE1 (BADGE), SE2 (DGGO) sowie SE3 (MDGA), wofür die Epoxide zunächst jeweils mit 11,52 g (250,0 mmol) Ethanol gemischt wurden. Die Einwaage an BADGE betrug dabei 1,06 g (3,1 mmol), die an DGGO 0,58 g (2,1 mmol) und die an MDGA 0,66 g (1,6 mmol). Die Zugabe von AMEO erfolgte molar zur Funktionalität des Epoxides, d. h. bei SE3 galt z. B. MDGA : AMEO = 1 : 4. Dies wurde über die Menge an Epoxid angepasst, weshalb der Anteil an AMEO immer 1,38 g (6,3 mmol) ausmachte (restliche Synthese erneut vergleichbar mit Si6.1).

Allerdings erwies sich lediglich MDGA als geeignet für fortführende Untersuchungen, wobei dessen Gehalt von 5 wt% (SE3) auf 1,25 wt% verringert wurde in Kombination mit ABO (Sol HS). Für dieses Gemisch erfolgten weitere Bestandteilveränderungen und Gehaltsanpassungen. Zunächst wurde ABO in Methyl- (MeAc) bzw. Ethylacetat (EtAc) anstelle von EAA gelöst (jeweils äquimolar zu ABO). Dabei wirkte sich die Einbringung von EtAc positiver aus als die von MeAc, weshalb nachfolgend nur EtAc als Lösungsmittel für ABO im HS-Sol fungierte. Anschließend erfolgte eine sukzessive Senkung des Wassergehaltes von 1 : 3 auf 1 : 2 und dann 1 : 1 (Molverhältnis von AMEO zu H<sub>2</sub>O).

Die Auswirkungen auf die Schichteigenschaften infolge einer Einbringung von Nanopartikeln wurden ebenso untersucht. Hierzu diente das System Si6.1 als Referenz, in welches sphärische SiO<sub>2</sub>-Partikel ( $d = 20$  nm) eingebettet wurden. Deren Anteil betrug 0,03 wt% (2,5 mg) für 6NP, 0,6 wt% (62,5 mg) für NP0.5 sowie 1,25 wt% (125 mg) für 6NP1.0 und der an AMEO jeweils 10 wt% (1,0 g) für einen Ansatz mit einer Gesamtmasse von 10 g.

Außerdem wurden die Schichtsilikate Kaolin sowie Montmorillonit hinzugefügt, wobei deren Anteil bei 0,2 wt% (je 18 mg) lag (Ansatz auf 10 g). Die Zerkleinerung, Vereinzelung sowie Stabilisierung der Plättchen erwies sich allerdings als äußerst problematisch. Der durchschnittliche Durchmesser der Partikel konnte nicht auf unter 3  $\mu\text{m}$  gesenkt werden, was Abbildung 6.2 veranschaulicht.

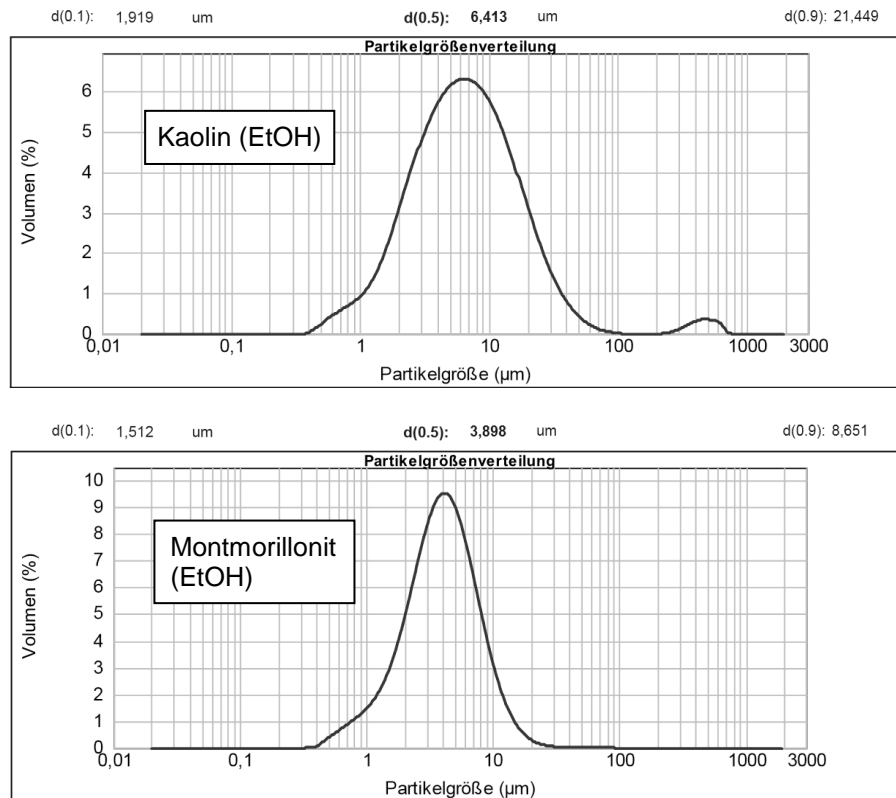


Abb. 6.2: Partikelgrößenverteilung von Kaolin (oben) und Montmorillonit (unten) in Lösung (Ethanol)

Hierzu wurden die pulverförmigen Ausgangsstoffe mechanisch mittels Mahlen in einer Planetenmühle zerkleinert. Dafür diente das Gerät pulverisette 5<sup>®</sup> der FRITSCH GmbH, wobei Mahlkugeln aus ZrO<sub>2</sub> (yttriumstabilisiert) mit einem Durchmesser von 8 mm für eine Mahlzeit von 5 min verwendet wurden (optimierte Parameter). Die Bestimmung der Partikelgröße erfolgte mit einem Mastersizer 2000<sup>®</sup> von der Malvern Instruments Ltd. sowohl in destilliertem Wasser als auch in Ethanol.

Des Weiteren konnten die Mikroplättchen der Silikate nicht hinreichend mittels Ultraschallbehandlung delaminiert werden. Selbst mit dem kommerziell bezogenen Montmorillonit-Pulver (Stabilisierung über Trimethylstearylammmonium) bildeten sich sehr große Agglomerate in den Solen, wodurch sich keine geschlossene Beschichtung erzeugen ließ.

Die Barrierewirkung der Beschichtungen mit Füllstoffen fiel deutlich geringer aus als die der Schichten ohne. Ein extern bezogenes Gemisch aus dem Schichtsilikat Hectorit (Hec) und einem organischen Lösungsmittel konnte dennoch erfolgreich in hybride Zwischenschichten eingebracht werden. Da Hec jedoch ebenfalls in andere Systeme eingebettet werden sollte, erfolgt dessen Beschreibung in einem separaten Abschnitt (s. 6.2.4).

### 6.2.3 Komponenten für die Zwillingspolymerisation

Als Ausgangsstoff für die Zwillingspolymerisation (ZP) fungierte hauptsächlich das Zwillingsmonomer (ZM) 2-(3-Amino-*n*-propyl)-2-methyl-4*H*-1,3,2-benzodioxasilin (APSI), dessen Synthese literaturgemäß erfolgte [63]. Dieses wurde mit der vierfachfunktionalen Epoxid-Komponente 4,4'-Methylenbis(N,N-diglycidylanilin) (MDGA) gemischt. Infolgedessen bildet sich ein ternäres System, welches aus einem

Polysiloxan und einem Phenolharz (über ZP) sowie einem Amin-Epoxy-Komposit (durch Polyaddition gebildet) besteht.

Die Herstellung der hybriden Festkörper erfolgte unmittelbar aus der Schmelze. Hierfür wurden die Bestandteile APSI sowie MDGA im gewählten Verhältnis unter Rühren vermischt und anschließend auf 140 °C erhitzt, damit ein homogener Monolith entsteht. Um den Einfluss der Stöchiometrie der Reaktanten näher zu untersuchen, wurden Gemische aus APSI und MDGA mit drei unterschiedlichen molaren Verhältnissen hergestellt. Diese betrugen MDGA : APSI = 1 : 1, 1 : 4 und 1 : 16 (in Anlehnung an das optimale Verhältnis bei den Sol-Gel-Schichten).

Um Beschichtungslösungen mit dem Zwillingsmonomer und dem Epoxid herstellen zu können, musste zuerst ein geeignetes Lösungsmittel für diese gefunden werden. Da APSI hydrolyseempfindlich ist, wurden zunächst OH-freie Reagenzien wie Dichlormethan (DCM), Dimethylformamid (DMF), Butylacetat (BuAc) und Tetrahydrofuran (THF) getestet.

Mit DCM und BuAc konnten, im Gegensatz zu den anderen Lösungsmitteln, homogene Gemische mit APSI sowie MDGA erhalten werden. Die Mischung mit BuAc ließ sich allerdings einfacher verarbeiten, weshalb bei allen nachfolgend beschriebenen Beschichtungslösungen Butylacetat als Lösungsmittel verwendet wurde. Die Nutzung von weiteren Chemikalien erfolgte wie vom Hersteller bezogen ohne weitere Aufreinigung. Demgemäß wurden Beschichtungen mit drei verschiedenen Gehalten an MDGA sowie eine Schicht ausschließlich mit APSI als Referenz erzeugt. Die molaren Verhältnisse von ZM zu Epoxid entsprachen denen, die zur Herstellung der Monolithen Anwendung fanden. Der Feststoffanteil betrug jeweils 10 wt%.

Die Monomere MDGA und APSI wurden vermischt und für 15 min gerührt. Dann erfolgte die Zugabe des Lösungsmittels BuAc, wonach das Reaktionsgemisch für weitere 15 min gerührt wurde. Aufgrund der Empfindlichkeit der Reaktanten gegenüber Wasser erfolgte die Aufbringung der Beschichtungslösungen jeweils zeitnah nach einer definierten Alterung von 30 min.

#### 6.2.4 Integration von Hectorit

Eine direkte Einbringung von Hectorit in Pulverform in frisch hergestellte Sol-Gel-Systeme war nicht möglich. Die Plättchen konnten auch nach der Ultraschallbehandlung nicht getrennt werden. Weiterhin bildeten sich unmittelbar nach der Pulverzugabe Agglomerate im µm-Bereich (starke Trübung). Die Verwendung einer wässrigen Lösung mit Hectorit erwies sich ebenso als ineffektiv, da sämtliche Sole bereits während der Zugabe koagulierte.

Mit einer stabilisierten Suspension von Hectorit in Acetonitril (MeCN) konnten schließlich stabile Sole synthetisiert werden. Für alle Gemische mit dem Schichtsilikat wurde ein synthetischer Hectorit (Hec) mit einer Zusammensetzung in der Elementarzelle von  $[\text{Na}_{0.96}]^{\text{inter}}[\text{Mg}_{5.14}\text{Li}_{0.94}]^{\text{oct}}[\text{Si}_8]\text{O}_{20}\text{F}_4$  gemäß der Literatur verwendet [192-194]. Dieses Material bedarf keiner weiteren Reinigung und zeigt osmotische Schwellung. Hierdurch erfolgt eine spontane Delaminierung (Zerfall in einzelne Lamellen) bei der Einbringung in deionisiertes Wasser. Eine Kompatibilisierung des Füllstoffs wurde über den Austausch von Kationen erreicht.

Durch Phasentransfer kann ein modifizierter Ton erhalten werden, welcher sich vollständig in polaren organischen Lösungsmitteln (z. B. MeCN) redispersieren lässt. Der Hec-Anteil in dieser Lösung betrug 1,6 wt% und der des Stabilisators 27 wt%. Mit diesem Gemisch konnte ein stabiles Sol mit Si6.1 als Basis hergestellt werden, das weiterführend als Beschichtungslösung fungierte.

Der Anteil an Hec wurde dabei bis hin zu 1 wt% gesteigert, allerdings erwiesen sich 0,4 wt% Hectorit als optimal. Dafür mussten 34,3 wt% Hec-MeCN-Lösung hinzugefügt werden. Dieser Hec-Anteil sollte in weitere hybride Systeme eingebettet werden (z. B. HS und ZP), was sich jedoch generell als nicht zielführend herausstellte.

Die Einbringung von Hec in ein Gemisch mit Zwillingsmonomer erwies sich als noch diffiziler. Durch eine Senkung des MDGA-Anteiles von 1/5 auf 1/9 (molares Verhältnis von MDGA : APSI = 1 : 4 bzw. 1 : 8) und schließlich auf Null (reines APSI), konnte die Stabilität der Lösungen nicht erhöht werden. Parallel dazu wurde der Hec-Gehalt von 0,4 auf 0,3 wt% gesenkt, was analog zur Verwendung von anderen Lösungsmitteln (THF und DMF) zu keiner Verbesserung der Verarbeitbarkeit führte.

Das unzureichende Benetzungsverhalten der Beschichtungslösungen konnte über eine Behandlung mittels Corona positiv beeinflusst werden. Die Corona-Behandlung erfolgte mit einem Panel Treater<sup>®</sup> der Ahlbrandt System GmbH, wobei eine Leistung von 1000 W sowie eine Durchlaufgeschwindigkeit von 20 mm/s für drei Durchläufe verwendet wurde.

### 6.3 Parameter bei der Schichtaufbringung

#### 6.3.1 CCVD (Pyrosil<sup>®</sup>-Technik)

Bei der Pyrosil<sup>®</sup>-Beschichtung von Polymerfolien wurde jeweils eine Verfahrensgeschwindigkeit  $v_s$  von 150 mm/s, eine Proben temperatur  $T_P$  von 140 °C und eine Wartezeit zwischen den Durchläufen  $t_w$  von 5 s verwendet. Die Durchlaufzahl  $N_{DL}$  betrug jeweils acht.

Die Regelung der  $T_P$  erfolgte dabei über ein Thermostat, welches Heizwendeln in der Probenhalterung ansteuert. Der Sensor für die Temperaturerfassung befindet sich unterhalb der Probe. Während der Beschichtungsdurchläufe nahm die  $T_P$  infolge der Flammeneinwirkung sukzessiv von 140 auf bis zu 150 °C zu. Diese Anzeige entspricht jedoch nicht der tatsächlichen Temperatur auf der Oberfläche der Probe  $T_s$ , deren Kenntnis für die Abschätzung der thermischen Belastung bzw. von derart induzierten Phasenübergängen bedeutsam wäre. Eine Erfassung der  $T_s$  unmittelbar beim Flammendurchtritt war nicht möglich, allerdings konnte diese direkt danach mittels Wärmebildkamera detektiert werden, was Abbildung 6.3 veranschaulicht.



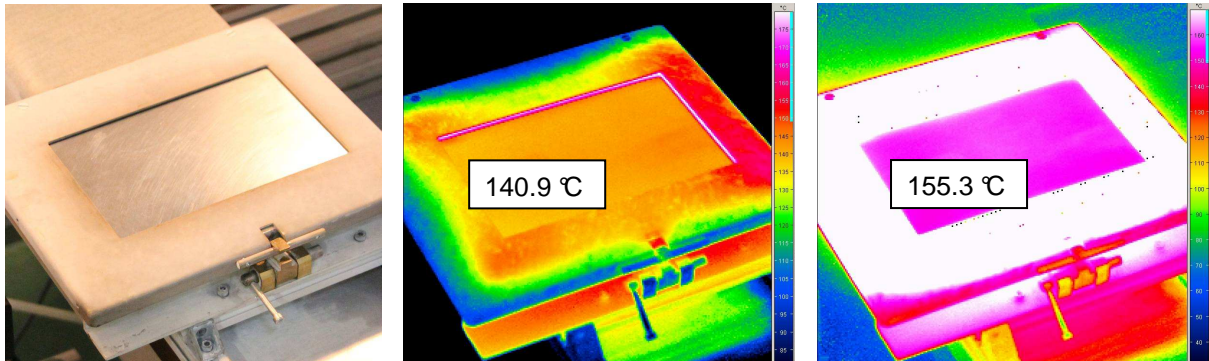


Abb. 6.3: Probenhalterung mit Folie (links) sowie Wärmebild von dieser vor der Beschichtung (mittig) und nach der Beschichtung (rechts)

Der Sensor reagiert folglich verzögert und zeigt eine geringere Temperatur an als auf der Oberfläche der Probe tatsächlich vorliegt. Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass sich unterhalb der Brennerflamme kurzzeitig Temperaturen von ungefähr 160 °C einstellen. Dies ist bei der Anwesenheit von temperaturempfindlichen Komponenten in der Zwischenschicht (SG oder ZP) zu berücksichtigen.

### 6.3.2 Applikation und Weiterbehandlung der Sol-Gel-Schichten

Die Aufbringung der Sol-Gel-Beschichtungen erfolgte mit einem Spiralraket von Erichsen, für den eine Nassfilmdicke von 10 µm angegeben ist. Hierfür wurden die zu beschichtenden PET-Folien auf einem geeigneten Untergrund fixiert. Anschließend dienten etwa 1,5 ml Sol zur Schichterzeugung, welches mittels Pipette auf den oberen Rand der Folie transferiert wurde.

Von dort aus wurde der Rakel anschließend mit möglichst gleichmäßiger Kraft sowie Geschwindigkeit über das zu beschichtende Substrat geführt, um das Sol homogen auf diesem zu verteilen. In einem eigens dafür angefertigten Regalständer erfolgte die Trocknung der Proben für mehrere Stunden bei RT. Im Rahmen einer diesbezüglichen Studie wurden weitere Proben bei 80 °C für bis zu 4 h in einem Trockenschrank gelagert bzw. für bis zu 15 min mittels Plasma bei 400 W behandelt.

Hierdurch sollte der Vernetzungs- bzw. Trocknungsprozess effektiviert werden (vgl. Abschnitt 4.5). Als Plasmaquelle fungierte dabei eine flächige Anordnung mit der Bezeichnung DCSBD (von engl. Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge). Deren prinzipieller Aufbau ist in Abbildung 6.4 gezeigt.

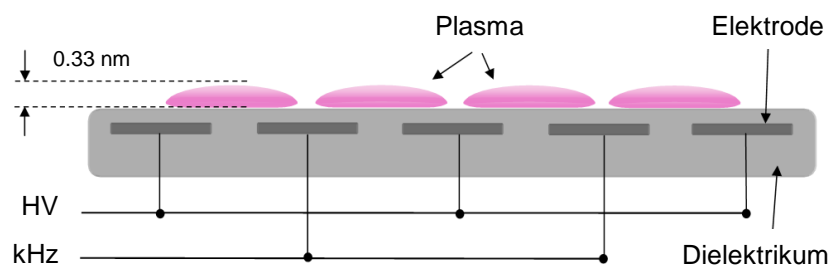


Abb. 6.4: Prinzip der zur Schichtbehandlung genutzten Plasmaquelle DCSBD [205]

Mit dieser neuartigen Plasmaquelle ist eine relativ großflächige Behandlung der Schichten mit geringer Eindringtiefe sowie niedriger Temperatur möglich, was das Substrat schont. Während der Einwirkung erwärmt sich dieses lediglich auf bis zu 80 °C, wes halb diese Temperatur zum Abgleich ebenfalls für die Wärmebehandlung im Trockenschrank gewählt wurde [205,206].

### 6.3.3 Erzeugung der ZP-Schichten

Als Lösungsmittel zur Herstellung der Beschichtungslösungen wurde Butylacetat (BuAc) verwendet, deren Aufbringung mittels Spiralraker erfolgte (10 µm Nassfilmdicke, analog zum SG-Auftrag). Nach der Applikation der Beschichtungslösungen wurden die Proben für 5 min vorgetrocknet und dann getempert, um die Polymerisation zu beschleunigen. Dies erfolgte in einem Trockenschrank für 1 h bei 120 °C. Einen Überblick zu den durchgeführten Prozessschritten gibt Abbildung 6.5.

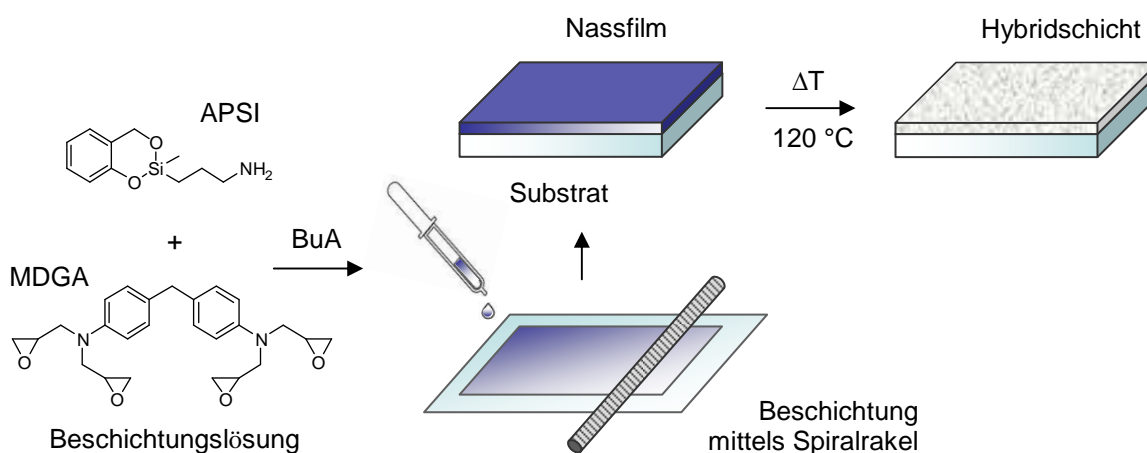
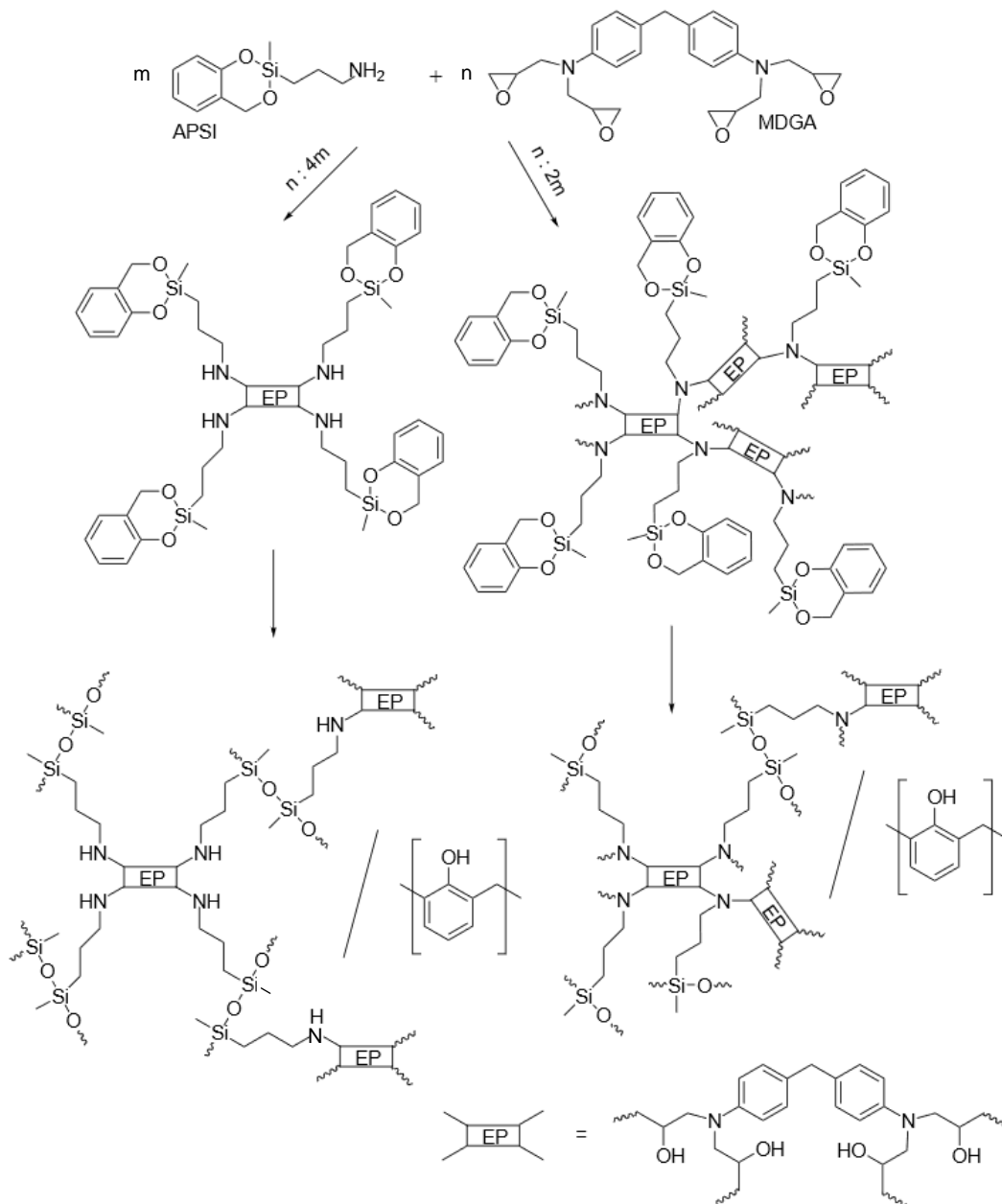


Abb. 6.5: Schematische Darstellung des Prozessablaufes bestehend aus Vorbereitung der Beschichtungslösung, deren Aufbringung und Wärmebehandlung

Da sich die ZP-Gemische ebenfalls mittels Spiralraker aufbringen lassen, kann davon ausgegangen werden, dass deren Applikation in Analogie zur Sol-Gel-Technologie generell nasschemisch möglich ist. Dies beinhaltet ebenso eine Abscheidung über Düsen (Schlitz- oder Sprühdüsen) in Anlehnung an die Anforderungen aus der Zielstellung der Arbeit (vgl. Abschnitt 1.2). Hierdurch können auch diese Beschichtungen mit hohem Durchsatz, großflächig auf Rollenware übertragen werden.

Die Eigenschaften der Schichten sind dabei über das molare Verhältnis der Ausgangsstoffe, infolge der steigenden Vielfalt an Reaktionsprodukten bei höheren Epoxid-Gehalten, einstellbar. Dies lässt sich auf die Reaktivität der NH<sub>2</sub>-Gruppen zurückführen, über die sowohl sekundäre als auch tertiäre Amin-Einheiten gebildet werden können, was Schema 6.1 belegt (bezieht sich auf Schema 4.2 aus Abschnitt 4.3.1).



Schema 6.1: Postulierte Strukturbildung und Verlauf der Reaktion von MDGA mit APSI als Funktion der Stöchiometrie: 1 : 4 (links) und 1 : 2 (rechts)

Ab einem Verhältnis von MDGA : APSI = 1 : 2 werden allerdings sämtliche Amin-Gruppen nominal durch die Epoxy-Gruppen abgesättigt, wodurch Nebenreaktionen tendenziell zunehmen. Diese wären an OH-Gruppen von bereits geöffneten Epoxid-Ringen oder an denen der Phenolharze möglich. Auch Umesterungsreaktionen mit dem Polysiloxan sind prinzipiell denkbar. Die Zwillingspolymerisation kann folglich mit konventionellen Polymerisationsmethoden kombiniert und zur Erzeugung von funktionalen Beschichtungen genutzt werden. Eine Einbeziehung von weiteren Ausgangsstoffen (z. B. andere ZM oder Epoxide) erweitert zudem voraussichtlich zusätzlich das Anwendungsspektrum der Schichten.

## 6.4 Charakterisierung der Beschichtungen

### 6.4.1 Permeationskennwerte

#### 6.4.1.1 Sauerstoff-Permeation

Zur internen Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit von Polymerfolien wurde das Prüfgerät GDP-C<sup>®</sup> von der Firma Brugger Feinmechanik verwendet, welches laut Hersteller über einen Messbereich von  $0,5 - 30.000 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  bei einer Auflösung von  $0,1 \text{ cm}^3 / \text{min}$  verfügt [207]. Das Messprinzip beruht auf dem Differenzdruckverfahren (Manometrische Methode), bei dem die Transmissionsrate über die Detektion des Druckes in zwei separaten Messzellen erfasst wird.

Beide Messzellen sind über die zu vermessende Probe miteinander verbunden, welche als Membran fungiert. Infolgedessen lässt sich der Druckanstieg in der unteren Messzelle gänzlich dem hindurchtretenden Messgas zuordnen. Den schematischen Aufbau des Gerätes, bestehend aus den beiden Messkammern, dem Gaseinlass und der Absaugungseinheit, zeigt Abbildung 6.6.

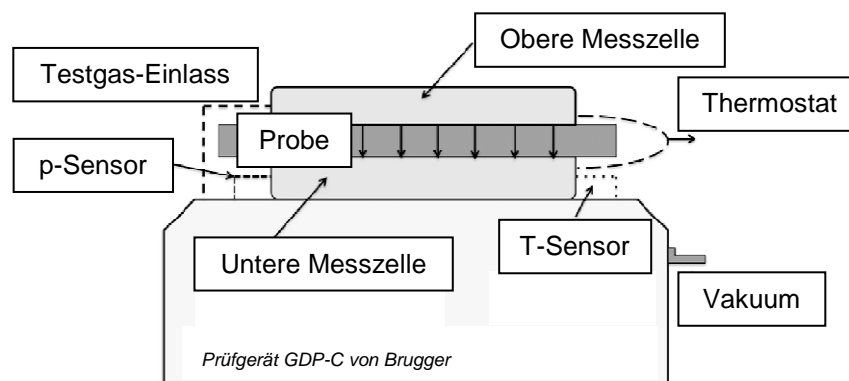


Abb. 6.6: Prinzipielle Anordnung der Komponenten des Messgerätes zur Bestimmung der OTR

Das Gerät bietet die Möglichkeit verschiedener Messmodi, die sich hinsichtlich der Evakuierung der Messzellen unterscheiden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden lediglich die Messmethoden A sowie B verwendet, wobei beide Messzellen dauerhaft evakuiert werden (Methode A) bzw. ausschließlich die untere (Methode B).

Mit Methode A können neben der Transmissionsrate OTR ebenso die Durchbruchzeit  $t_D$  sowie der Löslichkeits-  $S$  und der Diffusionskoeffizient  $D$  ermittelt werden. Die Erfassung der Durchbruchzeit erfolgt dabei über den Verlauf des Druckanstieges (Time-Lag-Methode nach Barrer). Dieser Wert gibt die Zeitspanne an, die der Permeant benötigt um die Probe zu passieren (ab da linearer Anstieg des Druckes). Hieraus lassen sich  $S$  und  $D$  berechnen.

Bei Methode B herrscht auf der Oberseite der Umgebungsdruck, wodurch lediglich die OTR bestimmt werden kann. Da mit Methode A im Regelfall schneller exakte Resultate erhalten werden, wurde fast ausschließlich diese genutzt. Die Evakuierdauer betrug hierbei 5 min bzw. 1 h (nach Neuevakuierung) bei einer relativen Feuchte von 0 % sowie einer Messtemperatur von  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Messfläche umfasste

78,4 cm<sup>2</sup> und als Messgas diene O<sub>2</sub> bei einem Gasfluss von 60 - 100 ml/min. Jedem Messwert liegen mindestens fünf Einzelbestimmungen zugrunde.

Extern wurde die OTR mit einem Messgerät von Mocon vom Typ OX-TRAN 2/21<sup>®</sup> mit einer unteren Nachweisgrenze von  $5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  bzw. OX-TRAN 2/21 XL<sup>®</sup> mit  $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  als Nachweisgrenze erfasst. Als Trägergas diene ein Gemisch aus 95 % Stickstoff und 5 % Wasserstoff und als Testgas wurde reiner Sauerstoff (> 99,95 %, Linde Sauerstoff 3.5) verwendet. Die Messungen wurden bei 23 °C und 50 % RH durchgeführt.

Die Transmissionsrate OTR kann über eine Korrelation zur Gesamtdicke  $d_{\text{ges}}$  in die Permeabilität OP umgewandelt werden. Gemäß Gleichung (4.1), basierend auf dem Idealen-Laminat-Modell (ILM), lässt sich der Permeationskoeffizient für die Beschichtung OP<sub>S</sub> wie folgt berechnen:

$$OP_S = \frac{d_S}{\left( \frac{d_{\text{ges}}}{OP_{\text{ges}}} - \frac{d_{\text{Sub}}}{OP_{\text{Sub}}} \right)} = \frac{d_S}{\left( \frac{1}{OTR_{\text{ges}}} - \frac{1}{OTR_{\text{Sub}}} \right)} \quad (6.2)$$

mit  $d_S$  und  $d_{\text{Sub}}$  – Dicke der Schicht und des Gesamtsystems,  $OP_{\text{ges}}$  und  $OP_{\text{Sub}}$  – Sauerstoff-permeabilität des Gesamtsystems und des Substrates sowie  $OTR_{\text{ges}}$  und  $OTR_{\text{Sub}}$  – Sauerstoff-transmissionsrate des Gesamtsystems und des Substrates

Für die anorganische CCVD-Barrierebeschichtung (vgl. Tabelle 4.1) mit einer Schichtdicke von 35 nm ergibt sich folglich (mit  $OTR_{\text{Sub}} = 110 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$ ,  $d_{\text{Sub}} = 12 \text{ }\mu\text{m}$  und  $OTR_{\text{ges}} = 0,3 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$ ):

$$OP_S = \frac{0,035 \text{ }\mu\text{m}}{\left( \frac{\text{m}^2 \text{ d bar}}{0,3 \text{ cm}^3} - \frac{\text{m}^2 \text{ d bar}}{110 \text{ cm}^3} \right)} = 1,1 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}^3 \text{ }\mu\text{m}}{\text{m}^2 \text{ d bar}} \quad (6.3)$$

Falls die Transmissionsrate des Verbundes im Vergleich zum Substrat ( $d_{\text{Sub}} > d_k$ ) sehr niedrig ausfällt, gilt  $1 / OTR_{\text{Sub}} \ll 1 / OTR_{\text{ges}}$ , wodurch sich Gleichung (6.3) vereinfacht zu:

$$OP_S = \frac{d_S}{\left( \frac{1}{OTR_{\text{ges}}} \right)} = d_S \cdot OTR_{\text{ges}} = 0,035 \text{ }\mu\text{m} \cdot 0,3 \frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2 \text{ d bar}} = 1,1 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}^3 \text{ }\mu\text{m}}{\text{m}^2 \text{ d bar}} \quad (6.4)$$

Die Gültigkeit dieser Näherung wurde für sämtliche Schichten im Vorfeld überprüft und ist gültig für die anorganischen Barrierschichten sowie Mehrschichtsysteme. Bei den SG-Einzelschichten traten z. T. Abweichungen auf.

### 6.4.1.2 Wasserdampf-Permeation

Bei der hausinternen Messtechnik zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit handelt es sich um eine Eigenentwicklung des Fachbereiches Analytik von INNOVENT. Dieser Aufbau befindet sich noch in der Validierungsphase, weshalb an dieser Stelle nicht näher auf das Messprinzip eingegangen wird. Die Probe fungiert jedoch ebenso als Membran zwischen zwei separaten Messkammern (analog zur Bestimmung der OTR). Vor der Vermessung wurden die Folien jeweils in einem Klimaschrank bei 23 °C und 50 % RH für 24 h vorkonditioniert.

Die Messzelle wies eine Durchgangsfläche von 855 mm<sup>2</sup> auf und die Messtemperatur betrug 23 °C bei einer relativen Feuchte von 100 % (Gasfluss: 65 ml/min). Jedem Messwert liegen mindestens sechs Einzelbestimmungen zugrunde, wobei die unbeschichtete Seite der Wasserdampfungabe zugewendet war.

Für die externe Messung der WVTR wurde das Gerät HiBarSens HBS 2.0 HT<sup>®</sup> der Sempa Systems GmbH mit einer unteren Nachweisgrenze von  $1 \cdot 10^{-6} \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  genutzt. Die Erfassung der Messwerte erfolgte bei einer Temperatur von 23 °C und einer relativen Feuchte von 50 bzw. 75 %.

Bei der Übertragung der WVTR in die Wasserdampfpermeabilität WVP muss messtechnisch bedingt, entsprechend Gleichung (4.2), noch der Partialdruck berücksichtigt werden. Hierdurch ergibt sich eine effektive Wasserdampftransmissionsrate  $WVTR_{eff}$ , in deren Berechnung der Sättigungsdampfdruck von Wasserdampf  $p_s$  bei der vorliegenden Messtemperatur eingeht:

$$WVP_S = \frac{d_s}{\left( \frac{1}{WVTR_{eff, ges}} - \frac{1}{WVTR_{eff, Sub}} \right)} = \frac{d_s}{\left( \frac{\varphi \cdot p_s}{WVTR_{ges}} - \frac{\varphi \cdot p_s}{WVTR_{Sub}} \right)} \quad (6.5)$$

mit  $\varphi$  – relative Feuchte (bei 100 % RH = 1)

Für den Druck  $p_s$  wurden  $28,0 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$  bei 23 °C,  $31,6 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$  bei 25 °C sowie  $66,2 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$  bei 38 °C angesetzt. Die CCVD-Beschichtung (vgl. Tabelle 4.1) liefert nach Gleichung (6.5) eine WVP (mit  $WVTR_{ges} = 4,4 \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  sowie  $WVTR_{Sub} = 16 \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  bei 25 °C und 100 % RH) von:

$$WVP_S = \frac{0,035 \text{ } \mu\text{m}}{\left( \frac{1 \cdot 31,6 \cdot 10^{-3} \text{ bar}}{4,4 \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})} - \frac{1 \cdot 31,6 \cdot 10^{-3} \text{ bar}}{16 \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})} \right)} = 6,7 \frac{\text{g } \mu\text{m}}{\text{m}^2 \text{ d bar}} \quad (6.6)$$

Über eine Vereinfachung in Anlehnung an Gleichung (6.4) mit  $1 / WVTR_{Sub} \ll 1 / WVTR_{ges}$  ergibt sich für die CCVD-Schicht:

$$WVP_S = \frac{d_S}{\left( \frac{\varphi \cdot p_S}{WVTR_{ges}} \right)} = \frac{d_S \cdot WVTR_{ges}}{\varphi \cdot p_S} = \frac{0,035 \mu m \cdot 4,4 g / (m^2 d)}{1 \cdot 31,6 \cdot 10^{-3} bar} = 4,9 \frac{g \mu m}{m^2 d bar} \quad (6.7)$$

Diese Näherung lässt sich demzufolge nicht auf die anorganischen Barrierschichten übertragen. Eine Anwendbarkeit konnte lediglich für kommerzielle Mehrlagensysteme (vgl. Tabelle 4.14) nachgewiesen werden, die sich auf dickeren Substratfolien befanden und sehr geringe WVTR-Werte aufwiesen.

#### 6.4.2 Optische Parameter

##### 6.4.2.1 UV/VIS-Spektroskopie

Bei der UV/VIS-Spektroskopie werden elektromagnetische Wellen des ultravioletten (UV) sowie des sichtbaren Lichtes (VIS von engl.: visible) genutzt, um Valenzelektronen anzuregen. Dies ermöglicht Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse im Molekül anhand der Energieabsorption. Messtechnisch wird demnach die Intensität der einfallenden Strahlung mit der am Detektor eingehenden abgeglichen, nachdem die Probe passiert wurde. Dadurch kann das Verfahren ebenso zur Erfassung der optischen Durchlässigkeit von Medien herangezogen werden.

Die UV/VIS-Messung wurde an einem Lambda 2<sup>®</sup> von Perkin Elmer im Bereich zwischen 190 sowie 1100 nm durchgeführt, um Informationen über das Transmissionsverhalten zu erhalten. Dies erfolgte unmittelbar an den gewählten Substratfolien mit Umgebungsluft als Referenz.

##### 6.4.2.2 Haze und Clarity

Die Bewertung des Erscheinungsbildes der Polymerfolien ohne sowie mit Beschichtung erfolgte mit dem haze-gard i<sup>®</sup> von der BYK-Gardner GmbH anhand der Kenngrößen Haze (Großwinkelstreuung) und Clarity (Kleinwinkelstreuung). Dieses Messgerät weist eine Farbempfindlichkeit gemäß CIE Normspektralwertfunktion y auf und die Lichtart ist konform zu ASTM-D1003 [79].

Während der Messung trifft ein Lichtbündel auf die Probe und tritt anschließend in eine integrierende Kugel ein. Das von der mattweißen Kugelwand gleichmäßig verteilte Licht wird von einem Detektor erfasst. Die Gesamttransmission wird bei geschlossenem Kugelausgang bestimmt und die Trübung bei geöffnetem.

Der Messbereich umfasst 0 - 100% für sämtliche Kennwerte (Transmission, Haze und Clarity), wobei die Wiederholbarkeit bei  $\pm 0,1$  Einheiten und die Vergleichbarkeit bei  $\pm 0,4$  Einheiten liegt. Sowohl die Lagertemperatur der Proben als auch die Betriebstemperatur des Gerätes betrugen 23 °C. Bei dem genutzten Standard ASTM-D 1003 unterscheiden sich die Messbedingungen während der Kalibration von denen der aktuellen Messung. Dadurch wird die Lichtmenge in der Kugel um den Anteil vermehrt, der an der Probe reflektiert wird.

#### 6.4.2.3 Grauwertmessung

Das Grauwertmessgerät wurde eigens bei INNOVENT entwickelt, um oberflächennahe Effekte mit einem geringen Kontrast zu visualisieren, z. B. Glaskorrosion. Hierfür werden zwei rote LED-Leisten genutzt, die unter einem einstellbaren Winkel (betrug  $45^\circ$ ) die Oberfläche ausleuchten. Eine Kamera erfasst dann ein Schwarz-Weiß-Bild von dieser und ein entsprechendes Auswertungsprogramm weist definitionsgemäß jedem Pixel einen Helligkeitswert zwischen 1 und 256 zu (Grauwerte).

Dabei bezieht sich der Wert 1 bei transparenten Proben auf maximale Lichtdurchlässigkeit (erscheint im Bild schwarz) und der Wert 256 auf minimale (erscheint weiß). Über die erhaltene Grauwert-Matrix kann im Anschluss ein gemittelter Wert für sämtliche Bildareale bestimmt werden. Das Gerät gestattet demnach eine direkte Vermessung der gewählten Substratfolien und ist eine sinnvolle Ergänzung zur UV/VIS-Spektroskopie und Streuwinkelmessung.

#### 6.4.2.4 Brechzahlbestimmung über Ellipsometrie

Die Ellipsometrie wurde zur Bestimmung des komplexen Brechungsindex  $n(550\text{ nm})$  ausgewählter Beschichtungen verwendet. Das Messprinzip beruht auf der Erfassung der Polarisationsänderung einfallender Strahlung infolge deren Reflexion an einer Oberfläche. Die Auswertung der erhaltenen Messgrößen relative Änderung der Phase Delta ( $\Delta$ ) und der Amplitude Psi ( $\psi$ ) gestaltet sich jedoch oftmals recht anspruchsvoll, da deren Verläufe iterativ an eine vorgegebene Modellfunktion angepasst werden müssen. Dies setzt die Kenntnis von Substrat- und Schichtparametern sowie insbesondere bei Mehrschichtsystemen Expertise voraus.

Die Beschichtungen wurden mit einem Sentech SE850<sup>®</sup> der Sentech GmbH in einem Wellenlängenbereich von 350 bis 820 nm unter verschiedenen Winkeln untersucht. Als Substrate dienten jeweils Wafer aus Si.

### 6.4.3 Schichtdicke

#### 6.4.3.1 Profilometrie

Bei der Profilometrie (auch Tastschnittverfahren) wird die zu untersuchende Oberfläche entlang einer Linie mit einer Diamantspitze abgefahren. Über diese taktile Methodik wird ein Höhenprofil erstellt, aus dem oberflächenmorphologische Kenndaten (z. B. Rauheit, Welligkeit oder Steilheit) bestimmt werden können. Die Probe muss allerdings eine gewisse Mindesthärte aufweisen, damit diese nicht durch die Tastspitze beschädigt wird. Als Substrate für die Beschichtungen fungierten demzufolge Objektträger aus Glas oder Si-Wafer anstatt von Polymerfolien, wobei während der Messung ein Auflagegewicht von 10 mg vorherrschte.

Die Dicke der getrockneten Beschichtungen wurde profilometrisch mit einem Alpha-Step<sup>®</sup> D-600 der KLA-Tencor Corporation ermittelt. Hierfür wurde eine Unterbrechung in der Beschichtung präpariert, um eine Höhendifferenz zum Substrat zu erzeugen. Dies erfolgte über einen lösungsmittelbeständigen Schutzlack, welcher vor dem Beschichtungsprozess aufgebracht und nach diesem mit Aceton entfernt



wurde. Die Beständigkeit des Lackes bezieht sich auf kurzzeitige Wechselwirkungen mit Ethanol oder Isopropanol während der Sol-Applikation. Nach längerer Einwirkung von Aceton kann der Lack unter sanftem Druck mit einem Gewebetuch abgerieben werden. Jeder derartig bestimmten Dicke liegen mindestens drei Messwerte zugrunde, wobei für einige Schichten sowohl Messungen auf Glas als auch Si-Wafern durchgeführt wurden. Diese stimmen im Bereich des Messfehlers generell überein.

#### 6.4.3.2 Ellipsometrie zur Schichtdickenmessung

Für ausgewählte Proben wurde die Schichtdicke zusätzlich über Ellipsometrie (vgl. Abschnitt 6.4.2.4) bestimmt, um einen Vergleich zu der profilometrisch ermittelten Schichtdicke ziehen zu können. Dabei dienten ausschließlich Si-Wafer als Substrate für die Beschichtungen, in denen kein Absatz erzeugt werden musste. Die mittels Ellipsometrie erhaltenen Werte zeigen eine hohe Übereinstimmung zu den taktil erfassten.

#### 6.4.4 Haftfestigkeit

Beim Stirnabzugstest wird ein zuvor auf die Oberfläche der beschichteten Probe aufgeklebter Stempel in einer Universalprüfmaschine wieder von dieser entfernt. Dies erfolgt mit definierter Geschwindigkeit, wobei die hierfür notwendige Kraft in Abhängigkeit von der Traversenbewegung gemessen wird. Die Haftfestigkeit einer Beschichtung lässt sich dann aus dem Verhältnis der Maximalkraft und der Fläche des Stempels berechnen.

Das Verfahren ist demnach eines der wenigen, welches eine quantitative Erfassung der Haftfestigkeit gestattet [208]. Allerdings beschränkt sich dieses auf starre, harte Substrate, da dessen Durchbiegung während der Durchführung die Messwerte verfälscht.

Aufgrund der vorwiegend unpolaren Beschaffenheit von Polymeroberflächen ergeben sich bei diesen spezifische Haftungsprobleme, weshalb eine Prüfung der eigens abgeschiedenen Beschichtungen auf Testsubstraten nicht zielführend wäre. Anlässlich dessen sollte eine Anpassung der Prüfungsmethodik dahingehend vorgenommen werden, dass sich mit dieser ebenfalls Beschichtungen auf Polymerfolien vermessen lassen.

Hierzu wurde die Substratfolie zur Stabilisierung zunächst auf einen Glasträger geklebt, wofür ein zur Stempelverklebung analoger Klebstoff verwendet wurde. Dadurch entstehen allerdings zusätzliche Bruchstellen (z. B. an Verklebung 1), welche eine Auswertung der Haftfestigkeit erschweren. Eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse ist nur bei einem Adhäsionsbruch zwischen Beschichtung bzw. Vorbehandlung und Substratfolie oder einem Kohäsionsbruch innerhalb der Schicht gewährleistet (ein Mischbruch in diesem Bereich ist ebenfalls zulässig). Den prinzipiellen Aufbau des leicht modifizierten Tests für Folien zeigt Abbildung 6.7.

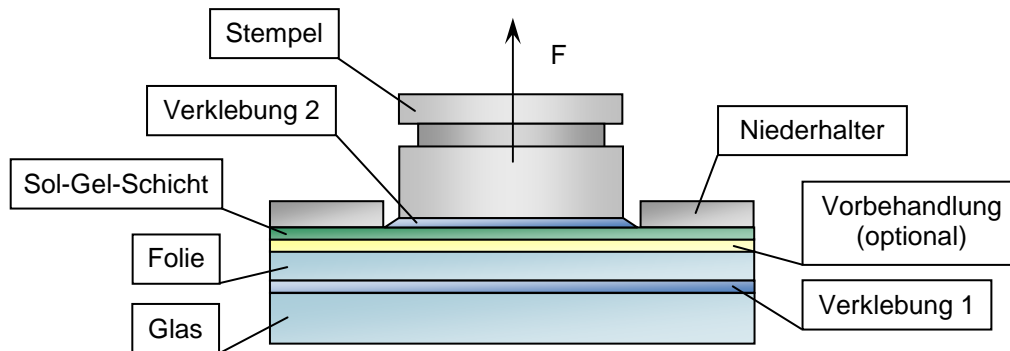


Abb. 6.7: Schematische Darstellung des modifizierten Stirnabzugstestes zur Prüfung von Folien

Um das Bruchbild anzugleichen, mussten weitere Möglichkeiten des Versagens (z. B. Adhäsionsbruch zwischen Verklebung 1 und der Folie oder Kohäsionsbruch der Folie) beseitigt bzw. ausgeschlossen werden. Ein Versagen an der aufgeklebten Folie ließ sich dabei durch vorhergehende Behandlung von deren Rückseite mittels Corona vermeiden (analog zur Vorbehandlung: Panel Treater<sup>®</sup>, Leistung 1000 W, Geschwindigkeit 20 mm/s, 3 Durchläufe). Eine Verringerung der Streuung konnte durch die Verwendung einer dickeren Folie (100 µm anstatt 12 µm) erreicht werden.

Die Prüfung erfolgte mit der Prüfmaschine inspekt table 50<sup>®</sup> von der Hegewald & Peschke Meß- und Prüftechnik GmbH mit einer 50 kN Kraftmessdose. Die Testgeschwindigkeit betrug 5 mm/min und die Stempelfläche 3,14 cm<sup>2</sup> in Anlehnung an DIN EN 24624.

#### 6.4.5 Bildgebende Verfahren

##### 6.4.5.1 Rasterkraftmikroskopie

Um die Oberflächentopografie der Schichten zu erfassen, wurde die Rasterkraftmikroskopie (AFM von engl. Atomic Force Microscopy) eingesetzt. Dabei wird eine mikroskopisch kleine Nadel (als Cantilever bezeichnet) zeilenweise über die zu untersuchende Oberfläche geführt. Anhand der Auslenkung des Cantilevers, aufgrund der Berührung der Oberfläche (contact mode) oder von interatomaren Wechselwirkungen (hauptsächlich Van der Waals-Kräfte, Erfassung im non-contact mode), kann sukzessiv ein Abbild der Oberfläche generiert werden.

Ein weiterer Betriebsmodus ist der intermittierende (auch tapping mode), bei welchem der Cantilever extern angeregt und in Schwingung versetzt wird. Dabei berührt die Spitze kurzzeitig die Oberfläche der Probe. Über die entstehenden Wechselwirkungskräfte verändert sich die Resonanzfrequenz des Systems, was die Schwingungsamplitude und die Phase beeinflusst. Meist fungiert die Amplitude als Regelsignal, wodurch diese über eine Anpassung des Abstandes zwischen Spitze und Probe konstant gehalten wird.

Mit den erhaltenen Daten lassen sich zwei- und dreidimensionale Ansichten von der Probe erstellen, aus denen bspw. die Rauheit im Nanometerbereich ermittelt werden kann. Darüber hinaus gestattet eine entsprechende Anpassung der Aufnahme und der Messspitze die Erfassung weiterer chemischer

oder physikalischer Kenngrößen (z. B. Elastizität sowie nanoelektrische bzw. elektrochemische und magnetische Eigenschaften).

Dazu diente ein MFP-3D Classic<sup>®</sup> von Asylum Research, mit welchem Beschichtungen auf Si-Wafern oder direkt auf Polymerfolien untersucht wurden. Zur Halterung der PET-Folien diente eine spezielle Einspannvorrichtung mit der Bezeichnung Nanorack<sup>®</sup>. Die Erfassung der Wechselwirkungen erfolgte im tapping mode in einem Messbereich von 90 x 90 µm oder 10 x 10 µm (Auflösung: 256 x 256). Die Rauheitsangaben basieren auf Werten für die mittlere Rauheit (Ra) und die quadratische Rauheit (Rq) in diesen Arealen.

Weiterhin wurden unter Verwendung eines diesbezüglich ausgelegten Aufsatzes einige Proben einem viskoelastischen Mapping (AM-FM) unterzogen, um diese auf eine lokal unterschiedliche Elastizität hin zu analysieren. Bei diesem Verfahren wird der intermittierende Messmodus (AM) mit einer quantitativ hochsensitiven Frequenzmodulation (FM) kombiniert.

Über die Schwingungsamplitude des Cantilever lassen sich dabei herkömmlich topografische Daten erfassen. Parallel hierzu wird im FM-Modus die Antriebsfrequenz dahingehend angepasst, dass die Phase bei 90° in Resonanz bleibt. Die Resonanzfrequenz liefert Aussagen über die Elastizitäts- und Verlustmoduli, da sich diese bei harten Materialien zu höheren und bei weichen zu niedrigeren Werten hin verschiebt. Mit dieser Methodik konnten bspw. sämtliche Phasen visualisiert werden, die durch die Zwillingspolymerisation von APSI in Anwesenheit von MDGA entstehen (Polysiloxan, Phenolharz und Amin-Epoxy-Komposit).

#### *6.4.5.2 Rasterelektronenmikroskopie*

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird die zu untersuchende Probe rasterförmig mit einem Elektronenstrahl beschossen, um Wechselwirkungen mit der Oberfläche zu erzeugen. Hierbei lösen sich bspw. Sekundärelektronen aus dieser, über deren Detektion sich die Topografie der Oberfläche mit sehr hoher Auflösung bildhaft darstellen lässt. Darüber hinaus entsteht Röntgenstrahlung, welche sowohl energiedispers (EDX) als auch wellenlängendispers (WDX) ausgewertet werden kann. Dies gibt Aufschluss über die Elementzusammensetzung der Probe.

Für die REM-Aufnahmen wurde ein Supra 55 VP von Zeiss<sup>®</sup> verwendet, wobei generell Si-Wafer als Testsubstrate fungierten. Sämtliche Proben wurden unbeschichtet (ohne Au oder C) analysiert. Zur Erfassung diente ein InLens SE-Detektor (Si6, NP mit niedrigem Gehalt und Bruchfläche, ZP, Hec in Lösung sowie Ober- und Bruchfläche von 2P/HS) oder ein Everhardt-Thornley-Kammerdetektor (Py, NP mit hohem Gehalt sowie Pulver und Schicht mit Hec). Die Anregungsenergie betrug jeweils 5 kV, mit Ausnahme bei der Untersuchung des Hec-Pulvers (0,7 kV, um Aufladungseffekte zu vermeiden). Die EDX-Analyse wurde mit dem Quantax-System mit einem SDD-Detektor von Brucker durchgeführt, wobei die Messung an mindestens zwei Positionen erfolgte, um lokale Unterschiede zu detektieren.

#### 6.4.6 Zusammensetzung und Struktur

##### 6.4.6.1 Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektroskopie (NMR von engl.: Nuclear Magnetic Resonance) liefert Informationen zum strukturellen Aufbau einer Verbindung sowie zur Dynamik von Molekülen. Das Verfahren beruht auf der Erfassung von Übergängen zwischen Energieniveaus, welche bspw. mittels Radiofrequenz induziert werden. Dadurch richten sich Atomkerne mit eigenem magnetischen Moment entsprechend eines äußeren Magnetfeldes aus. Hierbei sind demnach nur Isotope detektierbar, die einen von Null verschiedenen Kernspin haben (z. B.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{31}\text{P}$ ). Die Resonanzfrequenzen werden nicht als Absolutwerte angegeben, sondern als chemische Verschiebung  $\delta$  gegenüber einer Referenz (auch als Standard bezeichnet).

Die Festkörper-NMR-Spektren (Abkürzung ss von engl.: solid state) wurden mit einem 9,4 T-Bruker-Avance-400-Spektrometer aufgenommen, welches mit Sonden ausgestattet ist, die für MAS (magic angle spinning) geeignet sind. Die  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP MAS-NMR-Spektren wurden bei 100,6 MHz in 3,2 mm Standard-Zirkoniumoxidrotoren (BRUKER) gemessen, welche bei 15 kHz rotieren. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wurde eine Kreuzpolarisation (CP von engl.: cross polarization) mit einer Kontaktzeit von 3 ms durchgeführt (recycle delay 6 s). Die Spektren wurden extern auf Tetramethylsilan sowie auf Adamantan als Sekundärstandard (38,48 ppm für  $^{13}\text{C}$ ) bezogen.

Die  $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektroskopie erfolgte bei 79,5 MHz mit 3,2 mm-Rotoren, die bei 12 kHz rotieren. Die Kontaktzeit bei der CP betrug ebenso 3 ms (recycle delay 6 s). Die NMR-Verschiebungen wurden extern auf Tetramethylsilan (0 ppm) bezogen mit Tetrakis(trimethylsilyl)silan (-9,8, -135,2 ppm) als Sekundärstandard. Sämtliche NMR-Spektren wurden mit  $^1\text{H}$ -Entkopplung unter Verwendung einer TPPM-Impulssequenz erfasst.

##### 6.4.6.2 FT-IR-Spektroskopie

Die FT-IR-Spektroskopie wurde genutzt, um Veränderungen in der chemischen Struktur zu ermitteln. Mit dieser Methodik werden Schwingungsniveaus von Molekülbindungen nachgewiesen, wodurch den Banden im Spektrum charakteristische Gruppen (z. B. -CH-, -NH sowie COOH) zugewiesen werden können. Dies ermöglicht eine quantitative Erfassung bei bekannten Substanzen bzw. eine Aufklärung der Struktur bei unbekannten.

Die Messung erfolgte mit einem MB 3000<sup>®</sup> von ABB im Absorptionsmodus, wobei erneut Si-Wafer als Substrate fungierten. Der Messbereich umfasste 600 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  bei einer Auflösung von 4, mit 32 scans und einer Messung pro Spektrum.

##### 6.4.6.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) gestattet eine quantitative Analyse hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung, primär von Festkörpern. Deren Oberfläche lässt sich zerstörungsfrei untersuchen, während bei der Erstellung von Tiefenprofilen ein Materialabtrag erfolgt. Das Verfahren

nutzt den äußeren Photoeffekt, bei dem Photoelektronen durch Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung herausgelöst werden. Aus deren kinetischer Energie kann eine Bindungsenergie ermittelt werden, die charakteristisch für das Atom ist, aus dem das Elektron stammt.

Die XPS-Spektren wurden unter Verwendung des Axis Ultra DLD<sup>®</sup>-Instruments von Kratos Analytical Ltd. mit einem Al KAlpha (1486.6 eV) als Röntgenquelle aufgenommen. Die Erfassung der Übersichtsspektren erfolgte bei einer Durchlassenergie von 160 eV mit 3 Sweeps bei einer Messzeit von 300 s. Die Auflösung betrug 1 eV und der take-off Winkel 90°. Die Messdaten wurden zur Korrektur auf eine aliphatische C-C-Bindung bei einer Bindungsenergie von 285 eV bezogen.

Zur Untersuchung des Schichtquerschnittes wurden elementspezifische Tiefenprofile unter Einsatz der Argoncluster-Ionenquelle GCIS erstellt. Mit dieser erfolgte ein Abtrag über monoatomare Ar-Ionen in einem Abtastbereich von 1,5 x 1,5 mm mit einer Beschleunigungsenergie von 5,0 keV.

## Anhang: Übersicht zur statistischen Versuchsplanung (DoE)

### Pyrosil-Schichten

Eine Zusammenfassung zu den Faktoreinstellungen sowie dem resultierenden Versuchsplan bei der Optimierung der WVTR von Pyrosil-Schichten liefern die Tabellen A1 und A2.

Tab. A1: Faktoren Verfahrensgeschwindigkeit  $v_s$ , Probertemperatur  $T_P$  und Wartezeit  $t_W$  der DoE Py

Faktor	Min	Max	ZP
$v_s$ [mm/s]	150	200	175
$T_P$ [°C]	130	150	140
$t_W$ [s]	5	10	7,5

Tab. A2: resultierender Versuchsplan mit Zentralpunkt (ZP) zur DoE Py

Nr.	$v_s$	$T_P$	$t_W$	WVTR
	[mm/s]	[°C]	[s]	[g / (m <sup>2</sup> d)]
1	150	130	5	5,14
2	200	130	5	7,35
3	150	130	10	5,77
4	200	130	10	7,77
5	150	150	5	6,45
6	200	150	5	12,43
7	150	150	10	8,47
8	200	150	10	12,28
9 (ZP)	175	140	7,5	7,54

Das Pareto-Diagramm aus Abbildung A1 zeigt die Signifikanz der einzelnen Haupteinflussfaktoren und von deren Wechselwirkungen. Diese beeinflussen entsprechend die Wunschfunktion (engl. desirability function), welche anhand der Vorgaben bezüglich der Zielparameter zu optimieren ist.

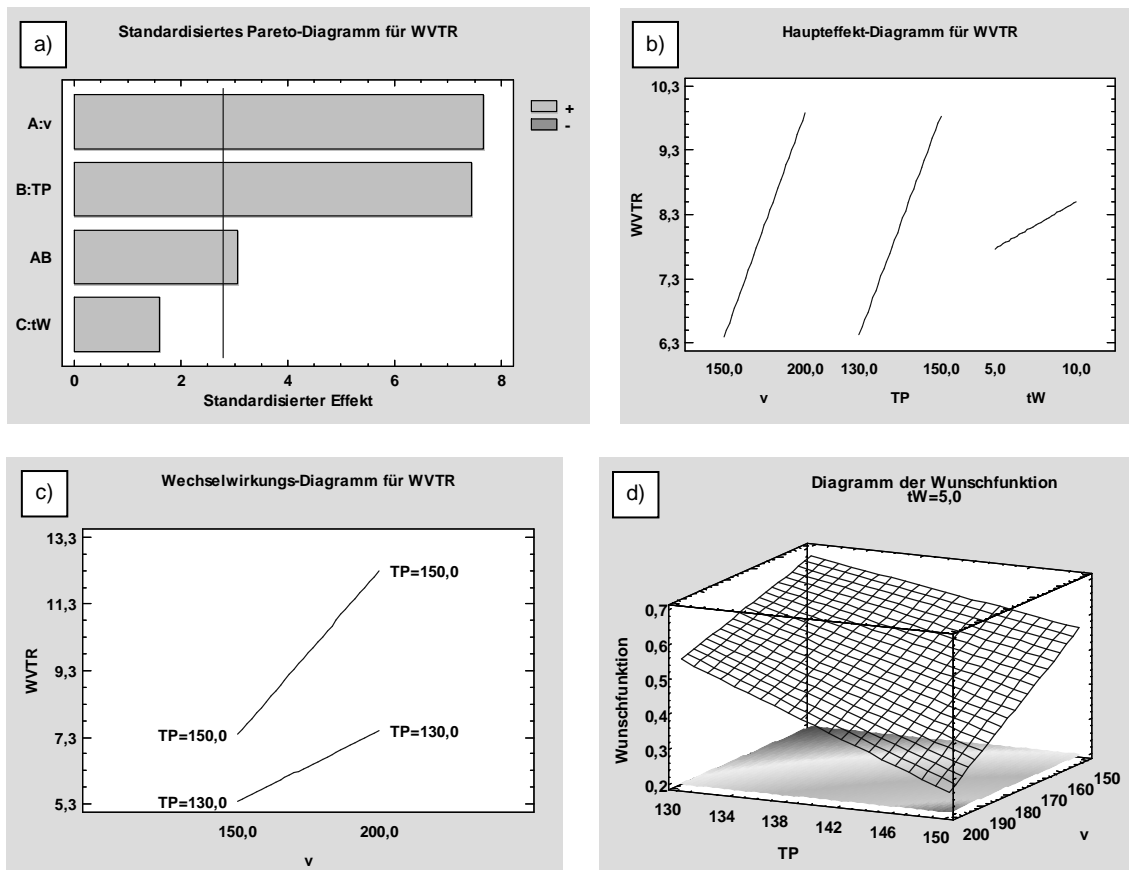


Abb. A1: Pareto-Diagramm mit Signifikanzniveau (a) sowie Einfluss der Haupt- (b) und Wechselwirkungseffekte (c) auf die Wunschfunktion (d)

In diesem Fall lag nur ein Zielparameter vor, nämlich die WVTR, welche minimiert werden sollte. Die Modellanpassung liefert einen Wert für  $R^2$  von 96,9 %, mit dem die Variabilität der WVTR erklärt wird. Das Maximum der Wunschfunktion stellt sich bei dem Parametersatz  $v_S = 150 \text{ mm/s}$ ,  $T_P = 130 \text{ °C}$  und  $t_W = 5 \text{ s}$  ein. Die Faktoren  $v_S$  und  $T_P$  sind dabei signifikant sowie deren Wechselwirkung, während die  $t_W$  vernachlässigt werden kann.

Eine Extrapolation basierend auf den gewonnenen Daten ist ebenfalls möglich. Diese tendiert bei der durchgeführten DoE hin zu niedrigeren Einstellungen sowohl für  $v_S$  als auch für  $T_P$ . Eine Senkung der Geschwindigkeit ist jedoch prozesstechnisch nicht sinnvoll, da die Ausschussrate stark zunimmt. Dies ist auf die steigende thermische Belastung der Folie zurückzuführen.

Eine Verringerung der  $T_P$  erwies sich im Zusammenhang mit bereits beschichteten Substraten als nachteilig, weil die glasartigen SG- sowie ZP-Schichten eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Deshalb wurde nachfolgend durchgängig eine  $v_S$  von  $150 \text{ mm/s}$ , eine  $T_P$  von  $140 \text{ °C}$  und eine  $t_W$  von  $5 \text{ s}$  verwendet, um Folien mittels CCVD zu behandeln.

## Sol-Gel-Schichten

### Untersuchungen zum ABO-Gehalt

Eine Zusammenfassung zu den Faktoreinstellungen sowie dem resultierenden Versuchsplan bei der Optimierung des ABO-Gehaltes im System Si6.1 ist den Tabellen A3 und A4 zu entnehmen.

Tab. A3: Gehalt an ABO, Schichtdicke  $d$  und Trocknungstemperatur  $T_T$

Faktor	Min	Max
ABO [mol%]	0	10
$d$ [nm]	100	500
$T_T$ [°C]	20	80

Tab. A4: Versuchsplan zur DoE ABO (Zweifachbestimmung von OTR und WVTR, ABO-Gehalt bezogen auf AMEO-Anteil)

Nr.	ABO	$d$	$T_T$	OTR	$\sigma$ OTR	WVTR	$\sigma$ WVTR
	[mol%]	[nm]	[°C]	[cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> d bar)]		[g / (m <sup>2</sup> d)]	
1	0	100	20	27,03	3,52	17,53	4,21
2	10	100	20	57,75	4,03	14,58	1,38
3	0	500	20	17,85	1,48	16,83	3,15
4	10	500	20	31,85	1,63	14,77	0,37
5	0	100	80	17,30	2,50	16,48	2,35
6	10	100	80	33,15	0,21	17,60	1,26
7	0	500	80	28,03	1,62	14,63	0,88
8	10	500	80	53,05	0,21	15,76	2,60

Erneut lässt sich aus dem Pareto-Diagramm die Signifikanz von einzelnen Faktoren sowie von deren Wechselwirkungen ableiten. Daraus ist ersichtlich, dass für die OTR andere Faktoren relevant sind als für die WVTR und sich diese z. T. gegenläufig verhalten (z. B. ABO und BC), was Abbildung A2 zeigt.



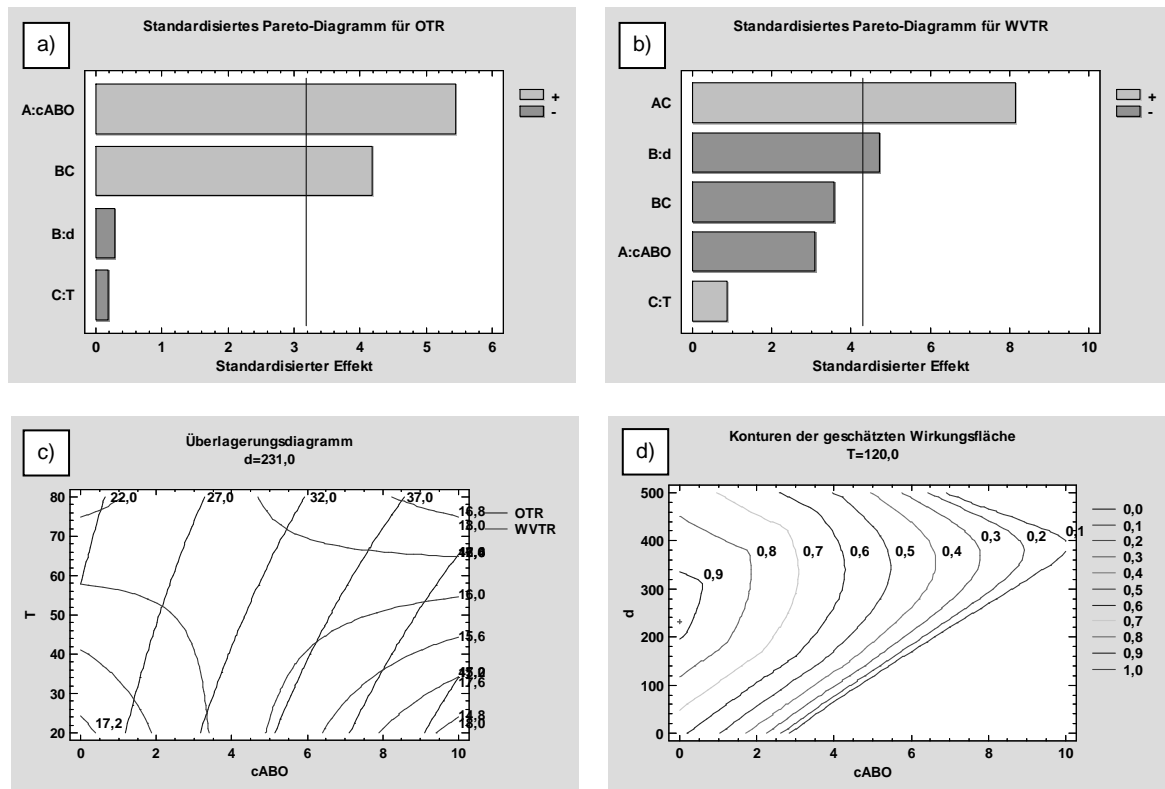


Abb. A2: Pareto-Diagramm mit Signifikanzniveau für die OTR (a) und die WVTR (b) sowie Überlagerungsdiagramm (c) und Konturdarstellung der Wunschfunktion (d) bei simultaner Optimierung von OTR und WVTR bezüglich ABO

Um die OTR zu senken, müsste demnach die Kombination  $ABO = 0 \text{ mol\%}$ ,  $d = 100 \text{ nm}$  und  $T_T = 80 \text{ °C}$  gewählt werden. Die WVTR erreicht hingegen mit  $ABO = 20 \text{ mol\%}$ ,  $d = 100 \text{ nm}$  sowie  $T_T = 20 \text{ °C}$  ein Minimum im Untersuchungsbereich. Mittels Extrapolation ohne Wichtung zu einem der Zielparameter hin, ergibt sich somit ein optimales Ergebnis bei einem ABO-Gehalt von  $1,29\text{E-}9 \text{ mol\%}$ ,  $d = 231,3 \text{ nm}$  sowie  $T_T = 120 \text{ °C}$  (diese Temperatur wurde aufgrund der geringen thermischen Beständigkeit der Substratmaterialien als oberer Grenzwert festgelegt).

Das Ergebnis der Extrapolation verläuft jedoch entgegen einer Optimierung der WVTR. Zudem sollte die Schichtdicke möglichst gering gehalten werden. Dementsprechend wurden weitere Versuche mit geringen ABO-Anteilen von bis zu  $0,3 \text{ wt\%}$  an  $125 \text{ nm}$  dicken Schichten durchgeführt. Hierbei ergab sich für  $0 \text{ wt\%}$  ABO eine OTR von  $17,9 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$  sowie eine WVTR von  $16,8 \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$ . Eine Erhöhung des Anteiles an ABO auf  $0,3 \text{ wt\%}$  bewirkte zwar eine Zunahme der OTR auf  $31,8 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$ , allerdings ließ sich die WVTR auf  $14,8 \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$  senken. Als Kompromiss bietet sich somit ein ABO-Anteil von  $0,15 \text{ wt\%}$  an, mit dem anschließend weiter gearbeitet wurde.

## Einbringung Epoxide

Der Einfluss der Epoxid-Komponenten BADGE und MDGA auf die Durchlassraten OTR und WVTR wurde ebenfalls eingehender untersucht, wobei eine Variation des Gehaltes sowie der Trocknungstemperatur erfolgte. Eine Übersicht hierzu befindet sich in den Tabellen A5 und A6.

Tab. A5: Epoxid *E1* (BADGE) sowie *E2* (MDGA), Anteil an Epoxid *cE* und Trockentemperatur  $T_T$

Faktor	Min	Max
E	1	2
cE	0,25	0,50
$T_T$ [°C]	20	80

Tab. A6: Versuchsplan zur DoE Epoxid (Einfachbestimmung von OTR und WVTR, Epoxid-Anteil bezogen auf effektive Funktionalität)

Nr.	E	cE	$T_T$	OTR	WVTR
	[mol%]	[nm]	[°C]	[cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> d bar)]	[g / (m <sup>2</sup> d)]
1	1	0,25	20	96,00	16,71
2	2	0,25	20	25,60	16,97
3	1	0,50	20	99,80	21,34
4	2	0,50	20	44,70	18,94
5	1	0,25	80	124,00	17,56
6	2	0,25	80	72,20	17,44
7	1	0,50	80	112,00	19,00
8	2	0,50	80	100,00	18,31

Hierbei beziehen sich die Werte 0,25 bzw. 0,5 auf das Verhältnis der effektiven Funktionalität  $f$  des gewählten Epoxides zu der des Silans. Das verwendete Silan (AMEO) verfügt über eine zweifach funktionale Amin-Gruppe ( $f_{\text{AMEO}} = 2$ ), während BADGE zwei Epoxidgruppen mit je  $f = 1$  ( $f_{\text{BADGE}} = 2$ ) aufweist und MDGA vier Epoxidgruppen ( $f_{\text{MDGA}} = 4$ ). Die Angabe 0,25 steht folglich für ein molares Verhältnis von BADGE : AMEO von 1 : 4 bzw. MDGA : AMEO von 1 : 8, aus dem sich der Quotient  $(n_{\text{Epoxid}} \cdot f_{\text{Epoxid}}) / (n_{\text{Epoxid}} \cdot f_{\text{Silan}}) = 1 / 4$  ergibt (dies gilt analog für BADGE : AMEO = 1 : 2 bzw. MDGA : AMEO von 1 : 4 bei 0,5). Die Trocknung wurde bei Raumtemperatur (RT = 20 °C) sowie bei 80 °C in einem Trockenschrank durchgeführt.

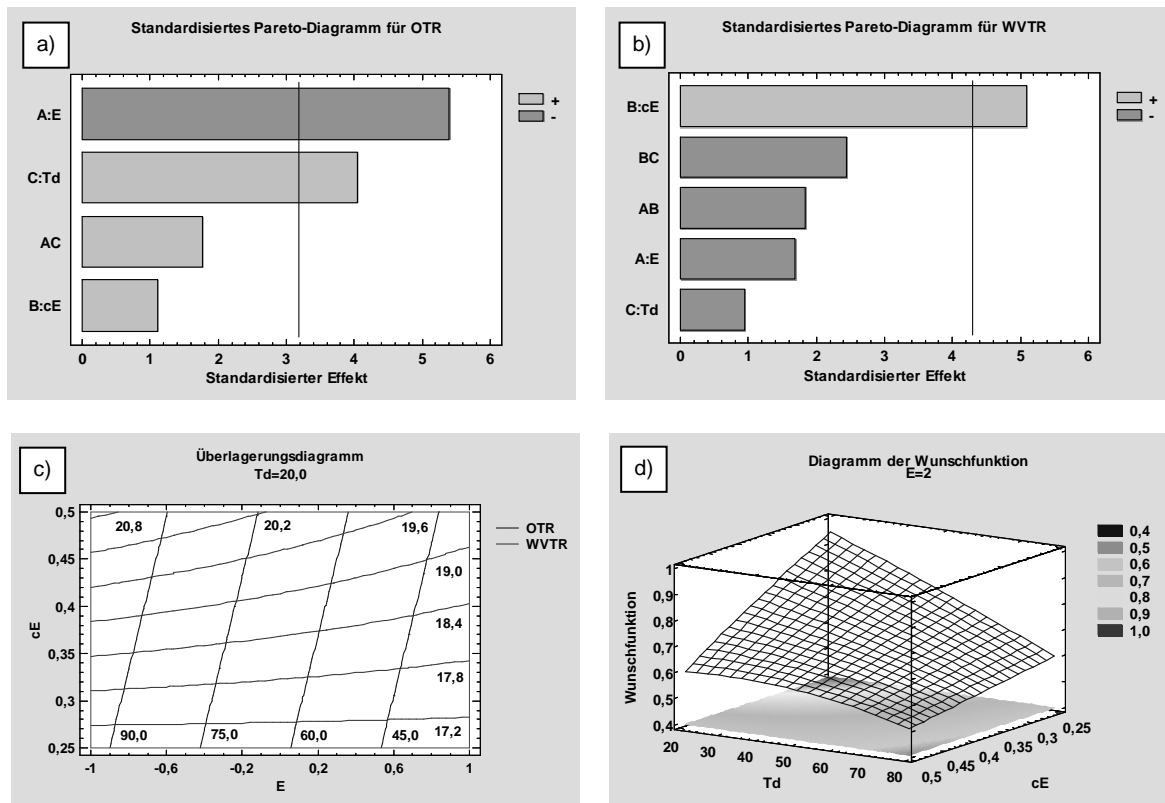


Abb. A3: Pareto-Diagramm mit Signifikanzniveau für die OTR (a) und die WVTR (b) sowie Überlagerungsdiagramm (c) und Wunschfunktion (d) bei simultaner Optimierung von OTR und WVTR bezüglich der Epoxid-Komponente

Aus den Pareto-Diagrammen aus Abbildung A3 ergeben sich erneut unterschiedliche Einflussfaktoren für die OTR und die WVTR. Die Optimierungsparameter unterscheiden sich jedoch diesmal lediglich aufgrund der Art des Epoxides (BADGE oder MDGA). Über die R-Quadrat-Statistik wird abermals der prozentuale Anteil an der Variabilität in der Zielgröße aufgezeigt, der durch das angepasste Modell erklärt wird. Der  $R^2$ -Wert für die OTR liegt bei 94,3 % und der für die WVTR bei 95,1 %.

Zur Optimierung der OTR und der WVTR sollte sowohl der Anteil an Epoxid als auch die Temperatur zum Trocknen möglichst gering gehalten werden. Eine Senkung von  $T_T$  unter RT erscheint allerdings nicht zweckdienlich, da eine Kühlung kostenintensiv ist und sich die Vernetzungsdauer erhöht. Dies beeinträchtigt die Weiterverarbeitbarkeit der beschichteten Substrate.

Deshalb wäre unter Verwendung von MDGA, bei einer Trocknung bei RT, eine Verringerung der cE auf unter 0,2 anzustreben (MDGA : AMEO = 1 : 10, was 2 wt% entspricht). Mit dem Epoxid MDGA im Sol Si6.1 lassen sich demnach kompaktere Beschichtungen herstellen als mit BADGE.

## Hybrid-Sol

Bei dem System HS wurden sowohl der MDGA- als auch der ABO-Anteil angepasst, was die Tabellen A7 und A8 verdeutlichen.

Tab. A7: Übersicht zu den Faktoren ABO und MDGA (dreistufig)

Faktor	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3
MDGA [wt%]	0,2	2,6	5,0
ABO [wt%]	0,1	0,6	1,0

Tab. A8: Versuchsplan zur DoE Epoxid / ABO (Einfachbestimmung von OTR und WVTR)

Nr.	E	cE	OTR	WVTR
	[mol%]	[nm]	[cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> d bar)]	[g / (m <sup>2</sup> d)]
1	0,20	0,10	61,60	16,87
2	0,20	0,55	98,10	17,21
3	0,20	1,00	106,00	16,01
4	2,60	0,10	81,85	15,35
5	2,60	0,55	80,35	17,69
6	2,60	1,00	92,60	16,64
7	5,00	0,10	58,60	15,22
8	5,00	0,55	83,10	16,78
9	5,00	1,00	87,10	18,15

Die Kombination der Verbindungen ABO und MDGA im Sol Si6.1 beruht auf Vorversuchen, wobei die gewählten Gehalte die zuvor ermittelten Optimalwerte abdecken. Die Pareto-Diagramme stellen dabei für die OTR den ABO-Gehalt als signifikant heraus. Die WVTR wird hingegen maßgeblich durch die Wechselwirkung aus ABO und MDGA beeinflusst, was in Abbildung A4 dargestellt ist.

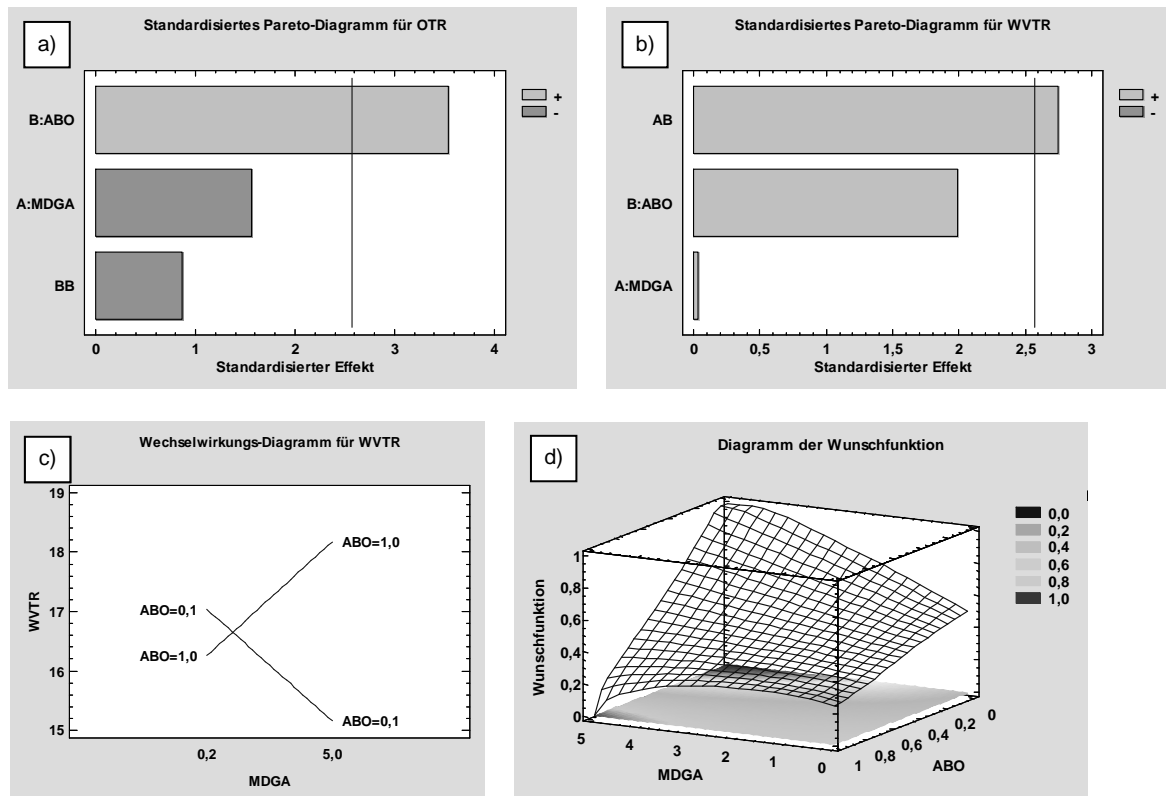


Abb. A4: Pareto-Diagramm für die OTR (a) und die WVTR (b) sowie Wechselwirkungsdiagramm für die WVTR (c) und Wunschfunktion (d) bei einer simultanen Optimierung der Raten bezüglich der Aluminium- sowie Epoxid-Komponente

Die Optimierung der Wunschfunktion tendiert dennoch, konform für beide Raten, hin zu maximalem MDGA- und minimalem ABO-Gehalt. Hierbei erweist sich ebenfalls ein ABO-Anteil von 0,15 wt% als zielführend, um sowohl die OTR als auch die WVTR ideal einzustellen.

Da der Anteil an MDGA lediglich einen geringen Einfluss auf die WVTR ausübt, jedoch mit steigendem Gehalt die Schichtdicke zunimmt, sollte dieser nicht mehr als 1,25 wt% betragen. Die Wunschfunktion weist bei dieser Faktorpaarung einen Wert von 0,6 auf, basierend auf einem  $R^2$ -Wert für die OTR von 75,9 % und für die WVTR von 69,7 %.

## Literaturverzeichnis

- [1] Schaefer D., Cheung W., "Smart Packaging: Opportunities and Challenges", Procedia CIRP. 72, p. 1022 - 1027, **2018**
- [2] Wong W. S., Salleo A., "Flexible Electronics: Materials and Applications", Springer Science & Business Media New York, **2009**
- [3] Crawford G., "Flexible Flat Panel Displays", John Wiley & Sons Ltd. Chichester, **2005**
- [4] Caironi M., Noh Y.-Y., "Large Area and Flexible Electronics", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, **2015**
- [5] Homuth M., Tölke T., Beier O., Pfuch A., Schimanski A., „Entformen leicht gemacht“, Kunststoffe 07/2016, Carl Hanser Verlag München, S. 48 - 51, **2016**
- [6] Jonscker G., "Sol-Gel-Technology in Praxis", Vincentz Network GmbH & Co. KG Hannover, **2014**
- [7] Katschorek H., „Optimierung der Barriereigenschaften hybridpolymerer Beschichtungssysteme“, Dissertation an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2005**
- [8] Heft A., Hädrich T., Struppert T., Pfuch A., Homuth M., Grünler B., „Abscheidung von dünnen funktionellen Schichten bei Atmosphärendruck“, Jahrbuch Oberflächentechnik, Band 64, Eugen G. Leuze Verlag, S. 137 - 149, **2008**
- [9] Van Krevelen D.W., „Properties of Polymers“, 3. Auflage, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **1990**
- [10] Stern S.A., Trohalaki S., „Barrier Polymers and Structures“, W.J. Koros (Ed.), ACS Symposium Series, Washington DC, **1990**
- [11] Duncan B., Urquhart J., Roberts S., "Review of Measurement and Modelling of Permeation and Diffusion in Polymers", National Physical Laboratory (GB), **2005**
- [12] Mark J. E., "Physical Properties of Polymers Handbook", 2<sup>nd</sup> Edition, Springer Science & Business Media New York, **2007**
- [13] Eyerer P., Hirth T., Elsner P., "Polymer Engineering", Springer Verlag Berlin Heidelberg, **2008**

- [14] Basile A., Figoli A., Khayet M., „Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation: Principles and Applications“, Elsevier Ltd. Cambridge, **2015**
- [15] Solovyov S., Goldman A., “Mass Transport & Reactive Barriers in Packaging: Theory, Applications, & Design”, DEStech Publications Inc. Pennsylvania, **2008**
- [16] McKeen L. W., “Permeability Properties of Plastics and Elastomers”, 4. Ausgabe, Elsevier Inc. Oxford, **2016**
- [17] Skelland A.H., “Diffusional Mass Transfer”, 2nd edition, Krieger Publishing Company, **1985**
- [18] Rumble J., “CRC Handbook of Chemistry and Physics”, 98<sup>th</sup> Edition, Taylor & Francis Group, **2017**
- [19] Michaels A. S., Vieth W. R., Barrie J. A., “Solution of Gases in Polyethylene Terephthalate”  
Journal of Applied Physics 34 (1), p. 1 - 12, **1963**
- [20] Michaels A. S., Vieth W. R., Barrie J. A., “Diffusion of Gases in Polyethylene Terephthalate”  
Journal of Applied Physics 34 (1), p. 13 - 20, **1963**
- [21] Elsner P., Eyerer P., Hirth T., „Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen“, 8. Ausgabe, Springer-Verlag Heidelberg, **2013**
- [22] Rosoff M, “Nano-Surface Chemistry”, Marcel Dekker Inc. New York, **2002**
- [23] Tiwari A., Mishra A. K., Kobayashi H., Turner A. P. F., “Intelligent Nanomaterials: Processes, Properties, and Applications”, Scrivener Publishing LLC Massachusetts, **2012**
- [24] Thomas S., Shanks R., Chandrasekharakurup S., “Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems”, Elsevier Inc. Oxford, **2016**
- [25] Hannay F., “Rigid Plastics Packaging: Materials, Processes and Applications”, Rapra Review Reports 13 (7), Rapra Technology Ltd., **2002**
- [26] NIIR Board of Consultants & Engineers, “The Complete Book on Biodegradable Plastics and Polymers (Recent Developments, Properties, Analysis, Materials & Processes)”, Asia Pacific Business Press Inc. Delhi, **2006**
- [27] Piringier O. G., Baner A. L., “Plastic Packaging Materials for Food: Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance, and Legislation”, Wiley-VHC Verlag GmbH Weinheim, **2008**

- [28] Piringer O. G., Baner A. L., "Plastic Packaging: Interactions with Food and Pharmaceuticals", Wiley-VHC Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, **2008**
- [29] Roth A., "Vacuum Technology", 3<sup>rd</sup> Edition, Elsevier Science B. V., Amsterdam, **2012**
- [30] Vaško K., „Schichtsysteme für Verpackungsfolien mit hohen Barriereigenschaften“, Dissertation an der Technischen Universität München, **2006**
- [31] Fahlteich J., „Transparente Hochbarriereschichten auf flexiblen Substraten“, Dissertation an der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz, **2010**
- [32] Müller K., „O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit von Kunststoffflaschen und Verschlüssen – Messung und Modellierung der Stofftransportvorgänge“, Dissertation an der TU München, **2003**
- [33] Roberts A. P., Henry B. M., Sutton A. P., Grovenor C. R. M., Briggs G. A. D., Miyamoto T., Kano M., Tsukahara Y., Yanaka M., „Gas permeation in silikon oxide/polymer (SiOx/PET) barrier films: role of oxide lattice, nano-defects and macrodefects“, Journal of Membrane Science 208, p. 75 - 88, **2002**
- [34] Prins W., Hermans J. J., "Theory of permeation through metal coated polymer films", Journal of Physical Chemistry 63 (5), p. 716 - 719, **1959**
- [35] Beu T. A., Mercea P.-V., "Gas transport through metallized polymer membranes", Materials Chemistry and Physics 26 (3-4), p. 309 - 322, **1990**
- [36] Grüniger A., von Rohr R., "Influence of defects in SiOx thin films on their barrier properties", Thin Solid Films 459 (1), p. 308 - 312, **2004**
- [37] Miesbauer O., „Analytische und numerische Berechnungen zur Barrierewirkung von Mehrschichtstrukturen“, Dissertation der Technischen Universität München, **2017**
- [38] Hanika M., „Zur Permeation durch aluminiumbedampfte Polypropylen- und Polyethyleneterephthalatfolien“, Dissertation der TU München, **2004**
- [39] Lewis J. S., Weaver M. S., "Thin-Film Permeation-Barrier Technology for Flexible Organic Light-Emitting Devices", IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics 10 (1), p. 45 - 57, **2004**
- [40] Weber H., „Nanotechnologie in der Lebensmittelindustrie: zum Kenntnisstand nanoskaliger Wirkstoffe in Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien“, 1. Auflage, B. Behr's Verlag GmbH & Co. KG Hamburg, **2010**



- [41] Amberg-Schwab S, "Inorganic-organic polymers in combination with vapor deposited inorganic thin films - a new approach to ultra-barrier laminates for technical applications", Proceedings European Coating Conference, Smart Coatings III, Vincentz Network, p. 149 - 166, **2004**
- [42] Pfuch A., Heft A., Ertel M., Schiemann S., Schimanski A., „Effizienz der Vorbehandlung“, Kunststoffe 3, Carl Hanser Verlag München, S. 147 - 150, **2006**
- [43] Pfuch A., Heft A., Schiemann S., Erler I., Schimanski A., „Haftung auf Kunststoffoberflächen“, Galvanotechnik 3/2007, Eugen G. Leuze Verlag, S. 726 - 731, **2007**
- [44] Pfuch A., Heft A., Schiemann S., Erler I., Schimanski A., „Tensile Adhesion – Test for Paint“, Kunststoffe international 3/2007, Carl Hanser Verlag Munich, S. 16 - 19, **2007**
- [45] Struppert T., „Der C-CVD Prozess: schnell und kostengünstig zu dünnen funktionellen Schichten – Stand und Ausblick“, Galvanotechnik 8/2009, Eugen G. Leuze Verlag, S. 1864 - 1869, 2009
- [46] Grier M., "Combustion: types of reactions, fundamental processes and advanced technologies", Chapter 3, "Deposition of Thin Functional Coatings at Atmospheric Pressure Using Combustion Chemical Vapour Deposition" by Zunke I., Rüffer P., Tölke T., Heft A., Grünler B. and Schimanski A., Nova Science Publishers Inc., p. 121 - 168, **2014**
- [47] Kuhn S., Linke R., Hädrich T., "Modification of hot glass surface with alumina by combustion CVD", Surface & Coatings Technology 205 (2010), Elsevier B.V., p. 2091 - 2096, **2010**
- [48] Zimmermann R., Pfuch A., Horn K., Weisser J., Heft A., Röder M., Linke R., Schnabelrauch M., Schimanski A., "An Approach to Create Silver Containing Antibacterial Coatings by Use of Atmospheric Pressure Plasma Chemical Vapour Deposition (APCVD) and Combustion Chemical Vapour Deposition (CCVD) in an Economic Way", Plasma Processes and Polymers 8, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p. 295 - 304, **2011**
- [49] Tölke T., Pfuch A., Heft A., Grünler B., „Glasscheiben mit photokatalytischen Eigenschaften und erhöhter Transmission“, Glasbau 2013, 1. Auflage, herausgegeben von Weller B. und Tasche S., Ernst & Sohn GmbH & Co KG, S. 237 - 246, **2013**
- [50] Brinker C. J., Scherer G. W., "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, San Diego, **2013**
- [51] Pierre A. C., "Introduction to Sol-Gel Processing", Springer Science & Business Media, New York, **2013**

- [52] Guglielmi M., KICKELBICK G., Martucci A., "Sol-Gel Nanocomposites", Springer Science & Business Media, New York, **2014**
- [53] Wright J. D., Sommerdijk N. A. J. M., "Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications", CRC Press, Boca Raton, **2000**
- [54] Sakka S., Kozuka H., "Handbook of sol-gel science and technology - 1. Sol-gel processing", Springer Science & Business Media, New York, **2005**
- [55] Corriu R., Anh N. T., "Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials", John Wiley & Sons, New Jersey, **2009**
- [56] Sakka S., "Handbook of sol-gel science and technology - 3. Applications of sol-gel technology", Springer Science & Business Media, New York, **2005**
- [57] Sepeur S., "Nanotechnology: Technical Basics and Applications", Vincentz Network GmbH & Co KG, Hannover, **2008**
- [58] Aegerter M. A., Mennig M., "Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users", Springer Science & Business Media, New York, **2013**
- [59] Pillai S. C., Hehir S., "Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications", Springer International Publishing AG, Cham, **2017**
- [60] Ciriminna R., Fidalgo A., Pandarus V., Béland F., Ilharco L. M., Pagliaro M., "The Sol-Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications", Chem. Rev. 2013, 113 (8), p. 6592 - 6620, **2013**
- [61] Grund S., Kempe P., Baumann G., Seifert A., Spange S., „Zwillingspolymerisation: ein Weg zur Synthese von Nanokompositen“, Angewandte Chemie 119 (4), p. 636 - 640, **2007**
- [62] Spange S., Grund S., "Nanostructured Organic Inorganic Composites by Twin-Polymerisation of Hybrid-Monomers", Advanced Materials 21, p. 2111 - 2116, **2009**
- [63] Göring M., Seifert A., Schreiter K., Müller P., Spange S., "A non-aqueous procedure to synthesize amino group bearing nanostructured organic-inorganic hybrid materials", Chemical Communication 50, p. 9753 - 9756, **2014**

- [64] Spange S., Kempe P., Seifert A., Auer A. A. Ecorchard P., Lang H., Falke M., Hietschold M., Pohlers A., Hoyer W., Cox G., Kockrick E., Kaskel S., "Nanocomposites with Structure Domains of 0.5 to 3 nm by Polymerization of Silicon Spiro Compounds", *Angewandte Chemie Int. Ed.* 48 (44), p. 8254 - 8258, **2009**
- [65] Kempe P., Löschner T., Adner D., Spange S., "Selective ring opening of 4*H*-1,3,2-benzodioxasiline twin monomers", *New Journal of Chemistry* 35 (12), p. 2735 - 2739, **2011**
- [66] Kempe P., Löschner T., Auer A. A., Seifert A., Cox G., Spange S., "Thermally Induced Twin Polymerization of 4*H*-1,3,2-Benzodioxasilines", *Chemistry - A European Journal* 20 (26), p. 8040 - 8053, **2014**
- [67] Ebert T., Seifert A., Spange S., "Twin Polymerization - a New Principle for Hybrid Material Synthesis", *Macromolecular Rapid Communications* 36, p. 1623 - 1639, **2015**
- [68] Kaßner L., Knoblauch A., Seifert A., Grützner R.-E., Cox G., Lange A., Csihony S., Simon F., Anders S., Kroll L., Rahaman M., Zahn D., Mertens L., Weber M., Mehring M., Spange S., "Nanostructured Aniline Formaldehyde Resin/Polysilazane Hybrid Materials by Twin Polymerization", *Macromolecular Chemistry and Physics* 217 (22), p. 2462 - 2472, **2016**
- [69] Arnebold A., Schorsch O., Beckmann J., Hartwig A., "Concomitant cationic polymerization of a hybrid monomer and an epoxy resin", *Reactive and Functional Polymers* 73 (12), p. 1625 - 1631, **2013**
- [70] Yulinova A., Göring M., Nickel D., Spange S., Lampke T., "Novel Adhesion Promoter for Metal-Plastic Composites", *Advanced Engineering Materials* 17 (6), p. 802 - 809, **2014**
- [71] Dornbusch M., Christ U., Rasing R., "Epoxidharze", Vincentz Network GmbH & Co KG, Hannover, **2015**
- [72] Birkner M., Schreiter K., Trommler K., Seifert S., Spange S., "Ternary hybrid material formation by twin polymerization coupled with the bis-epoxide/amine step growth polymerization", *Polymer* 121, p. 38 - 45, **2017**
- [73] Furman Sh. A., Tikhonravov A. V., "Basics of Optics of Multilayer Systems", ADAGP Paris, **1992**
- [74] Hecht E., "Optics", 5th Edition, Pearson Education, **2016**
- [75] Hering E., Rolf Martin R., „Optik für Ingenieure und Naturwissenschaftler: Grundlagen und Anwendungen“, Carl Hanser Verlag München, **2017**

- [76] Baumeister P. W., „Optical Coating Technology“, SPIE – International Society for Optical Engineering Washington, **2004**
- [77] Bach F.-W., Möhwald K., Laarmann A., Wenz T., „Moderne Beschichtungsverfahren“, 2. Ausgabe, Wiley-VHC Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, **2006**
- [78] Krc J., Topic M., „Optical Modeling and Simulation of Thin-Film Photovoltaic Devices“, CRC Press Boca Raton, **2016**
- [79] Bedienungsanleitung „haze-gard i“, BYK-Gardner GmbH, **2015**
- [80] N/A, „Printing Technology for Flexible Substrates“, InterLingua Publishing, **2006**
- [81] N/A, „Teonex® Polyethylene naphthalate resin“, Technical Note (2), Teijin product description, status **2013**
- [82] Robertson G. L., „Food Packaging: Principles and Practice“, Third Edition, CRC Press Boca Raton, **2016**
- [83] Massey L. K., „Permeability Properties of Plastics and Elastomers.: A Guide to Packaging and Barrier Materials“, 2nd Ed., Plastics Design Library New York, **2003**
- [84] Bishop C. A., „Roll-to-Roll Vacuum Deposition of Barrier Coatings“, 2<sup>nd</sup> Edition, Scrivener Publishing LLC Salem, **2015**
- [85] Dudbridge M., „Handbook of Seal Integrity in the Food Industry“, John Wiley & Sons Ltd. New York, **2016**
- [86] Baur E., Osswald T. A., Rudolph N., Saechtling H., „Saechtling Kunststoff Taschenbuch“, Carl Hanser Verlag München, **2013**
- [87] Platt D. K., „Biodegradable Polymers: Market Report“, Smithers Rapra Ltd. Shrewsbury, **2006**
- [88] Farmer N., „Trends in Packaging of Food, Beverages and Other Fast-Moving Consumer Goods (FMCG): Markets, Materials and Technologies“, Woodhead Publishing Ltd. Cambridge, **2013**
- [89] Iwakura K., Wang Y. D., Cakmak M., „Effect of Biaxial Stretching on Thickness Uniformity and Surface Roughness of PET and PPS Films“, International Polymer Processing 7 (4), p. 327 - 333, **1992**
- [90] N/A, „Teonex® Q 51 TC 00141“, Datenblatt der Dr. Dietrich Müller GmbH, Stand **2014**

- [91] Orzinski M., „Untersuchung der Permeation von anorganischen Gasen und organischen Verbindungen durch barriereverbesserte Kunststoffflaschen und ihre messtechnische Erfassung“, Dissertation an der Technischen Universität Berlin, **2007**
- [92] Harsha K. S. S., “Principles of Vapor Deposition of Thin Films”, Elsevier Ltd. Oxford, **2006**
- [93] Olofsson W. L., Bengtsson V. I., “Solar Energy: Research Technology and Applications”, Chapter 9: “Glass covers for photovoltaic applications with enhanced transmission and self-cleaning properties” by Pfuch A., Tölke T., Heft A., Richter T., Niemann A., Rechtenbach A., Frigge M., Nova Science Publishers, Inc., **2008**
- [94] Parker M., “Atmospheric Pressure Plasmas - Processes Technology and Applications“, Chapter 4, Nova Science Publisher Inc. New York, **2016**
- [95] Logothetidis S., “Handbook of Flexible Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications”, Elsevier, **2014**
- [96] Mattox D. M., “Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing”, 2<sup>nd</sup> Edition, Elsevier Inc. Oxford, **2010**
- [97] Hwang N. M., “Non-Classical Crystallization of Thin Films and Nanostructures in CVD and PVD Processes”, Springer Science+Business Media Dordrecht, **2016**
- [98] Schiller N., Fahlteich J., Fahland M., Schönberger W., “Roll-to-roll technology for transparent high barrier films”, Vacuum technology & coating (2009), pp.46 - 49, **2009**
- [99] Fahlteich J., Steiner C., Top M., Wynands D., Wanski T., Mogck S., Kucukpinar E., Amberg-Schwab S., Christine Boeffel C., Schiller N., Roll-to-Roll Manufacturing of Functional Substrates and Encapsulation Films for Organic Electronics: Technologies and Challenges”, SID Symposium Digest 46 (1), pp. 106 - 110, **2015**
- [100] Hanlon J. F., Kelsey R. J., Forcinio H., “Handbook of Package Engineering, Third Edition, CRC Press, **1998**
- [101] Eldridge M. Mount III E. M., Wagner J. R. Jr., “Aroma, Oxygen and Moisture Barrier Behavior of Coated and Vacuum Coated OPP Films for Packaging”, Journal of Plastic Film & Sheeting 17 (3), pp. 221 - 237, **2001**
- [102] Kienel G., Röhl K., „Vakuumbeschichtung 2: Verfahren und Anlagen“, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, **1995**

- [103] Logothetidis S., Laskarakis A., Georgiou D., Amberg-Schwab S., Weber U., Noller K., Schmidt M., Kuecukpınar-Niarchos E., Lohwasser W., "Ultra high barrier materials for encapsulation of flexible organic electronics", European Physical Journal: Applied Physics, EDP Sciences 51 (3), No. 33203, **2010**
- [104] Hugh O. Pierson H. O., "Handbook of chemical vapor deposition (CVD): principles, technology, and applications", 2<sup>nd</sup> Edition, William Andrew, **1999**
- [105] Park J.-H., Sudarshan T. S., "Chemical Vapor Deposition", Surface Engineering Series Vol. 2, ASM International Russell Township, **2001**
- [106] Choy K. L., "Chemical vapour deposition of coatings", Progress in Materials Science 48 (2), S. 57 - 170, **2003**
- [107] Jones A. C., Hitchman M. L., "Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications", Royal Society of Chemistry Publishing, **2009**
- [108] Rees W. S. Jr., "CVD of Nonmetals", John Wiley & Sons Hoboken, **2008**
- [109] Zoch H.-W., Spur G., "Handbuch Wärmebehandeln und Beschichten", Carl Hanser Verlag München, **2015**
- [110] Wu D.-S., Chen T.-N., Wu C.-C., Chiang C.-C., Chen Y.-P., Horng R.-H., Juang F.-S., "Transparent Barrier Coatings for Flexible Organic Light - Emitting Diode Applications", Chemical Vapour Deposition 12 (4). p. 220 - 224, **2006**
- [111] Tsujimura T., "OLED Display Fundamentals and Applications", 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons Inc. New York, **2017**
- [112] Liu H.-W., Chen T.-H., Chang C.-H., Lu S.-K., Lin Y.-C., Liu D.-S., "Impact on the Gas Barrier Property of Silicon Oxide Films Prepared by Tetramethylsilane-Based PECVD Incorporating with Ammonia", Applied Sciences 7 (56), **2017**
- [113] Vissing K.-D., "Aufskalierung plasmapolymerer Beschichtungsverfahren", Cuvillier Verlag Göttingen, **2008**
- [114] Fortin J.-B., Lu T.-M., "Chemical Vapor Deposition Polymerization: The Growth and Properties of Parylene Thin Films", Springer Science & Business Media New York, **2004**

- [115] Weinmann M., „Entwicklung und Charakterisierung von flexiblen Verkapselungsschichten für elektrisch aktive Implantate“, Dissertation an der Technischen Fakultät der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, **2017**
- [116] Francescangeli A., Palumbo F., d'Agostino R., “Deposition of Barrier Coatings from Vinyltrimethylsilane - Fed Glow Discharges”, *Plasma Processes and Polymers* 5 (7), p. 708 - 717, **2008**
- [117] Francescangeli A., Palumbo F., d'Agostino R., Defranoux C., “Pulsed Plasma Deposition from Vinyltrimethylsilane/Oxygen Mixtures”, *Plasma Processes and Polymers* 6 (2), p. 132 - 138, **2009**
- [118] Patelli A., Vezzù S., Zottarel L., Menin E., Sada C., Martucci A., Costacurta S., “SiO<sub>x</sub>-Based Multilayer Barrier Coatings Produced by a Single PECVD Process”, *Plasma Process and Polymers* 6 (S1), p. S665 - S670, **2009**
- [119] Baier M. P., „Plasmaunterstützte Gasphasenabscheidung (PE-CVD) von Multifunktionsschichten aus dem Precursorensystem Hexamethyldisiloxan / Sauerstoff“, Dissertation an der Universität Stuttgart, **2016**
- [120] Groner M. D., George S. M., McLean R. S., Carcia P. F., “Gas diffusion barriers on polymers using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atomic layer deposition”, *Applied Physics Letters* 88 (5), **2006**
- [121] Yum J. H., Oh J., Hudnall T. W., Bielawski C.W., Bersuker G., Banerjee S. K., „Comparative Study of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and BeO Ultrathin Interfacial Barrier Layers in Si Metal-Oxide-Semiconductor Devices“, *Active and Passive Electronic Components* Volume, **2012**
- [122] Jung H., Jeon H., Choi H. , Ham G., Shin S., Jeon H., “Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multi-density layer structure as a moisture permeation barrier deposited by radio frequency remote plasma atomic layer deposition”, *Journal of Applied Physics* 115 (7), **2014**
- [123] Meyer J., Schmidt H., Kowalsky W., Riedl T., Kahn A., “The origin of low water vapor transmission rates through Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanolaminate gas-diffusion barriers grown by atomic layer deposition”, *Applied Physics Letters* 96 (24), **2010**
- [124] Dameron A. A., Davidson S. D., Burton B. B., Carcia P. F., McLean R. S., George S. M., “Gas Diffusion Barriers on Polymers Using Multilayers Fabricated by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rapid SiO<sub>2</sub> Atomic Layer Deposition”, *Journal of Physical Chemistry C* 112(12), p. 4573 - 4580, **2008**
- [125] Yu D., Yang Y.-Q., Chen Z., Tao Y., Liu Y.-F., “Recent progress on thin-film encapsulation technologies for organic electronic devices”, *Optics Communications* 362, p. 43 - 49, **2016**

- [126] Hirvikorpi T., Vähä-Nissi M., Mustonen T., Harlin A., Iiskola E., Karppinen, M., „Thin inorganic barrier coatings for packaging materials“, In TAPPI PLACE Conference 2010, Albuquerque, NM, USA, Apr 18-21, pp. 2444 - 2484, **2010**
- [127] Erlat A. G., Yan M., Kim T. W., Schaepkens M., Liu J., Heller C. M., McConnolee P., Feist T., Duggal A. R., „Ultra-high barrier coatings for flexible organic electronics“, Proceedings of the 48th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, p. 116 - 120, **2005**
- [128] Burrows P. E., Graff G. L., Gross M. E., Martin P. M., Shi M. K., Hall M., Mast E., Bonham C., Bennett W., Sullivan M. B., „Ultra barrier flexible substrates for flat panel displays“, Displays 22, p. 65 - 69, **2001**
- [129] Chen T.-N., Wu D.-S., Wu C.-C., Chiang C.-C., Chen Y.-P., Horng R.-H., „Improvements of Permeation Barrier Coatings Using Encapsulated Parylene Interlayers for Flexible Electronic Applications“, Plasma Processes and Polymers 4 (2), p. 180 - 185, **2007**
- [130] Vaško K., Noller K., „Pilot-Beschichtungsanlage am Fraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung“, Coating 2, S. 118 - 120, **2005**
- [131] Fayet P., Oloffson T., Tiller H.-J., Richter T., „Method an device for coating a polymer film with an oxide layer“, International Patent Application WO002007051340A1, Tetra Laval Holdings & Finance S.A., **2007**
- [132] Fayet P., Oloffson T., Tiller H.-J., Richter T., „Method an device for coating a polymer film with an oxide layer“, European Patent Application EP000001943371A1, Tetra Laval Holdings & Finance S.A., **2008**
- [133] Fayet P., Oloffson T., Tiller H.-J., Richter T., „Method an device for coating a polymer film with an oxide layer“, United States Patent US000008486488B2, Tetra Laval Holdings & Finance S.A., **2013**
- [134] Fayet P., Oloffson T., Tiller H.-J., Richter T., „Method an device for coating a polymer film with an oxide layer“, Canadian Patent CA000002627664C, Tetra Laval Holdings & Finance S.A., **2014**
- [135] Musil R., Tiller H.-J., „Der Kunststoff-Metall-Verbund: Silicoater-Verfahren, Heidelberg: Hüthig, ISBN: 3-7785-1682-5, **1989**
- [136] Richter T., Tiller H.-J., „Flammenpyrolytische Silikatbeschichtung bei Normaldruck als Alternative zu Vakuumverfahren“, Vakuum in Forschung und Praxis 16, Nr. 2, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, S. 85 - 87, **2004**



- [137] Tiller H.-J., Schimanski A., Grünler B., Glock-Jäger K., Weidl R., Zobel B., „Deposition of SiO<sub>x</sub> (Pyrosil®) on glass surfaces“, Glass Coatings 2, S. 37 - 41, **2006**
- [138] Pfuch A., Heft A., Ertel M., Schiemann S., Schimanski A., „Effizienz der Vorbehandlung“, Kunststoffe 3, Carl Hanser Verlag München, S. 147 - 150, **2006**
- [139] Pfuch A., Heft A., Schiemann S., Erler I., Schimanski A., „Haftung auf Kunststoffoberflächen“, Galvanotechnik 3/2007, Eugen G. Leuze Verlag, S. 726 - 731, **2007**
- [140] Pfuch A., Heft A., Schiemann S., Erler I., Schimanski A., „Tensile Adhesion – Test for Paint“, Kunststoffe international 3/2007, Carl Hanser Verlag Munich, S. 16 - 19, **2007**
- [141] Tiller C., Grünler B., Richter T., Ködderitzsch P., „CCVD-Beschichtung von großflächigen Substraten: Jena forscht“, Glaswelt 4/2005, Alfons W. Gentner Verlag GmbH & Co. KG, S. 22 - 23, **2005**
- [142] Zobel B., Richter T., Grünler B., „Verwendung von optischen Schichten zur Transmissionsverbesserung und/oder Reflexionsminderung, Europäische Patentschrift EP 1602 633 B1, Innovent e.V. Technologieentwicklung, **2011**
- [143] Heft A., Tölke T., Pfuch A., Erbe C., „Photocatalytically active thin films on float glass with enhanced hydrophilicity and transmission for photovoltaic applications“, Solar Energy Materials & Solar Cells 90, Elsevier B.V., pp. 2846 - 2854, **2006**
- [144] Erbe C., Pfuch A., Weidl R., Grünler B., Heft A., „Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtsystemen mit photokatalytischen Eigenschaften auf Oberflächen und dessen Verwendung“, Patentschrift DE 10 2004 016 436 B3, INNOVENT e. V., **2005**
- [145] Heft A., Tölke T., Pfuch A., Grünler B., „Strukturelle Aspekte bei photokatalytisch aktiven Titandioxidschichten“, GlasIngenieur 18 Heft 1, Verlag Dr. E. Irmer Technik Publikationen Coburg, S. 50 - 53, **2008**
- [146] Tölke T., Heft A., Pfuch A., „Photocatalytically active multi-layer systems with enhanced transmission“, Thin Solid Films, 516, Elsevier B. V., p. 4578 - 4580, **2008**
- [147] Weidl R., Zobel B., Heft A., Pfuch A., Gitter U., Grünler B., Richter T., Erbe C., „Atmosphärendruck C-CVD Beschichtungsverfahren – Trends und Entwicklungen“, Galvanotechnik 8/2007, Eugen G. Leuze Verlag, S. 1978 - 1982, **2007**
- [148] Struppert T., Heft A., „Kunststoff im Feuer“, Kunststoffe 1/2009, Carl Hanser Verlag München, S. 14 - 16, **2009**

- [149] Struppert T., „Der C-CVD Prozess: schnell und kostengünstig zu dünnen funktionellen Schichten – Stand und Ausblick“, Galvanotechnik 8/2009, Eugen G. Leuze Verlag, S. 1864 - 1869, **2009**
- [150] Kuhn S., Linke R., Hädrich T., „Modification of hot glass surface with alumina by combustion CVD“, Surface & Coatings Technology 205 (2010), Elsevier B.V., p. 2091 - 2096, **2010**
- [151] Zunke I., Beier O., Heft A., Pfuch A., Schimanski A., Grünler B., „Transparent Conductive Zinc Oxide Coatings by Atmospheric Pressure Deposition Techniques“, Jahrbuch Oberflächentechnik 69, Eugen G. Leuze Verlag, p. 99 - 112, **2013**
- [152] Zunke I., Heft A., Schäfer P., Haidu F., Lehmann D., Grünler B., Schimanski A., Zahn D.R.T., „Conductive zinc oxide thin film coatings by combustion chemical vapour deposition at atmospheric pressure“, Thin Solid Films 532 (2013), Elsevier B.V., p. 50 - 55, **2013**
- [153] Zunke I., Wolf S., Heft A., Schimanski A., Grünler B., Ronning C., Seidel P., „Structural properties of zinc oxide deposited using atmospheric pressure combustion chemical vapour deposition“, Thin Solid Films 565 (2014), Elsevier B.V., p. 45 - 53, **2014**
- [154] Tölke T., Pfuch A., Heft A., Grünler B., „Glasscheiben mit photokatalytischen Eigenschaften und erhöhter Transmission“, Glasbau 2013, 1. Auflage, herausgegeben von Weller B. und Tasche S., Ernst & Sohn GmbH & Co KG, S. 237 - 246, **2013**
- [155] Struppert T., Jakob A., Heft A., Grünler B., Lang H., „The use of silver(I)-2-[2-(2-methoxyethoxy)-ethoxy]acetate as precursor in the deposition of thin silver layers on float glass by the atmospheric pressure combustion chemical vapor deposition process“, Thin Solid Films 518 (2010), Elsevier B.V., p. 5741 - 5744, **2010**
- [156] Zimmermann R., Pfuch A., Horn K., Weisser J., Heft A., Röder M., Linke R., Schnabelrauch M., Schimanski A., „An Approach to Create Silver Containing Antibacterial Coatings by Use of Atmospheric Pressure Plasma Chemical Vapour Deposition (APCVD) and Combustion Chemical Vapour Deposition (CCVD) in an Economic Way“, Plasma Processes and Polymers 8, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p. 295 - 304, **2011**
- [157] Struppert T., Heft A., Grünler B., „Thin functional films by combustion chemical vapour deposition (C-CVD)“, Thin Solid Films 520 (2012), Elsevier B.V., p. 4106 - 4109, **2012**
- [158] Kretzschmar B. S. M., Assim K., Preuß A., Heft A., Korb M., Pügner M., Lampke T., Grünler B., Lang H., „Cobalt and manganese carboxylates for metal oxide thin film deposition by applying the atmospheric pressure combustion chemical vapour deposition process“, RSC Adv., 2018, 8, p. 15632 - 15640, DOI: 10.1039/c8ra02288g, **2018**

- [159] Ramm M., Pfuch A., Modes A., Schimanski A., Langguth C., Ulrich H.-J., Spange S., „Maßgeschneiderte Oberflächen durch Beschichtung aus der Gasphase unter Atmosphärendruck“, WOMag 04/2013, WOTech, S. 18 - 21, **2013**
- [160] Horn K., Pfuch A., Schmidt J., „Neue Methode für einen effektiven Korrosionsschutz auf Magnesium“, Galvanotechnik 9/2009, Eugen G. Leuze Verlag, S. 1976 - 1979, **2009**
- [161] Rüffer P., Heft A., Linke R., Struppert T., Grünler B., „Characterisation of thin SiO<sub>x</sub>-layers on float glass deposited by Combustion Chemical Vapour Deposition (C-CVD)“, Surface & Coatings Technology 232 (2013), Elsevier B.V., p. 582 - 586, **2013**
- [162] Palenta T., Kriltz A., Rüffer P., Heft A., Grünler B., „Characterization of corrosion effects on float glass coated by CCVD“, Surface & Coatings Technology 232 (2013), Elsevier B.V., p. 742 - 746, **2013**
- [163] Heft A., Grünler B., „Glaskorrosion wirksam verhindern“, mo Magazin für Oberflächentechnik - Plasmaoberflächentechnik Jahrg. 70 (1-2), I.G.T. Informationsgesellschaft Technik mbH, S. 16 - 18, **2016**
- [164] Gigant K., „Raman-Spektroskopie hybridpolymerer Sol-Gel-Materialien: vom Sol bis zur Schicht“, Dissertation an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2005**
- [165] Jung K. H., Bae J.-Y., Park S. J., Yoo S., Bae B.-S., „High performance organic-inorganic hybrid barrier coating for encapsulation of OLEDs“, Journal of Materials Chemistry, 21(6), p. 1977 - 1983, **2011**
- [166] Castricum H. L., Sah A., Geenevasen J. A. J., Kreiter R., Blank D. H. A., Vente J. F., ten Elshof J. E., „Structure of hybrid organic-inorganic sols for the preparation of hydrothermally stable membranes“, Journal of Sol-Gel Science Technology 48, p. 11 - 17, **2008**
- [167] Joncoux-Chabrol K., Bonino J.-P., Gressier M., Menu M.-J., Pébère N., „Improvement of barrier properties of a hybrid sol-gel coating by incorporation of synthetic talc-like phyllosilicates for corrosion protection of a carbon steel“, Surface and Coatings Technology 206, Elsevier, p. 2884 - 2891, **2013**
- [168] Zhu Y. D., Y, Allen G. C., Adams J. M., Gittins D., Hooper, J. J., Skuse D. R., „Barrier properties of latex/kaolin coatings“, Polym. Chem. 4(16), p. 4386 - 4395, **2013**
- [169] Nakato T., Kawamata J., Takagi S., „Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials: Fundamentals and Applications of Two-Dimensional Systems“, Springer Japan KK, **2017**

- [170] Kunz D. A., Schmid J., Feicht P., Erath J., Fery A., Breu J., "Clay-Based Nanocomposite Coating for Flexible Optoelectronics Applying Commercial Polymers", ACS Nano 7 (5), p. 4275 - 4280, **2013**
- [171] Mohammad M., Mortaza M., Achachlouei B. F., Arsalani J., Mansoori Y., „Polypropylene / montmorillonite Nanocomposites for Food Packaging“, E-Polymers 7 (1), 9 pages, **2007**
- [172] Gómez M., Palza H., Quijada R., "Influence of Organically-Modified Montmorillonite and Synthesized Layered Silica Nanoparticles on the Properties of Polypropylene and Polyamide-6 Nanocomposites", Polymers 8 (386), 15 pages, **2016**
- [173] Tsurko E. S., Feicht P., Nehm F., Ament K., Rosenfeldt S., Pietsch I., Roschmann K., Kalo H., Breu J., "Large Scale Self-Assembly of Smectic Nanocomposite Films by Doctor Blading versus Spray Coating: Impact of Crystal Quality on Barrier Properties", Macromolecules 50, p. 4344 - 4350, **2017**
- [174] Auer A. A., Richter A., Berezkin A. V., Guseva D. V., Spange S., "Theoretical Study of Twin Polymerization – From Chemical Reactivity to Structure Formation", Macromolecular Theory and Simulations 21 (9), p. 615 - 628, **2012**
- [175] John R., Schreiter K., Trommler K., Siegel C., Wagenführ A., Spange S., "Maleic anhydride copolymers as adhesion - promoting reagent in wood veneer/biopolyethylene composite materials", Polymer Composites, Early View, **2018**
- [176] Oschatz S., Lange A., Csihony S., Cox G., Gronwald O., Seifert A., Spange S., "Functional twin monomers and twin macro monomers as components for the synthesis of hierarchically nanostructured hybrid materials", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 54 (15), p. 2312 - 2320, **2016**
- [177] Laue A., Uhlig D., Fiedler B., Friedrich J., Mende C., Kroll L., Spange S., "Mechanistic aspects on molecular structure formation of polymeric networks from diisocyanates with amidine compounds", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 56 (9), p. 977 - 985, **2018**
- [178] Böttger-Hiller F., Mehner A., Anders S., Kroll L., Cox G., Simon F., Spange S., "Sulphur-doped porous carbon from a thiophene-based twin monomer", Chemical Communications 48 (85), p. 10568 - 10570, **2012**
- [179] Ebert T., Cox G., Sheremet E., Gordan O., Zahn D. R. T., F. Simon, Spange S., „Carbon / carbon nanocomposites fabricated by base catalyzed twin polymerization of a Si-spiro compound on graphite sheets“, Chemical Communications 48 (79), p. 9867 - 9869, **2012**

- [180] Brückner J., Thieme S., Böttger-Hiller F., Bauer I., Grossmann H. T., Strubel P., Althues H., Spange S., Kaskel S., „Batteries: Carbon - Based Anodes for Lithium Sulfur Full Cells with High Cycle Stability“, *Advanced Functional Materials* 24 (9), p. 1284 - 1289, **2014**
- [181] Schliebe C., Gemming T., Mertens L., Mehring M., Lang H., “Twin Polymerization: A Unique and Efficient Tool for Supporting Silver Nanoparticles on Highly Porous Carbon and Silica“, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2014 (20), p. 3161 - 3163, **2014**
- [182] Leonhardt C., Brumm S., Seifert A., Lange A., Csihony S., Mehring M., “Tin Nanoparticles in Carbon/Silica Hybrid Materials by the Use of Twin Polymerization“, *ChemPlusChem* 79 (10), p. 1440 - 1447, **2014**
- [183] Assim K., Schulze S., Pügner M., Uhlemann M., Gemming T., Giebeler L., Hietschold M., Lampke H., Lang H., "Co(II) ethylene glycol carboxylates for Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle and nanocomposite formation", *Journal of Materials Science* 52 (11), p. 6697 - 6711, **2017**
- [184] General technical data sheet HOSTAPHAN<sup>®</sup>, Mitsubishi Polyester Film GmbH, Version **2018**
- [185] Fu Q., Cao C.-B., Zhu H.-S., “Preparation of alumina films from a new sol-gel route“, *Thin Solid Films* 348 (1999), Elsevier Science S.A., p. 99 - 102, **1999**
- [186] Damayanti N. P., “Preparation of superhydrophobic PET fabric from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> hybrid: geometrical approach to create high contact angle surface from low contact angle materials“, *J Sol-Gel Sci Technol* (2010) 56, Springer Science+Business Media, p. 47 - 52, **2010**
- [187] Feng L., Li H., Song Y., Wang Y., “Formation process of a strong water-repellent alumina surface by the sol-gel method“, *Applied Surface Science* 256 (2010), Elsevier B.V., p. 3191 - 3196, **2010**
- [188] Zhang L., Chan J. C. C., Eckert H., Hensch G., Hoyer L. P., Frischat G. H., “Novel Sol-Gel Synthesis of Sodium Aluminophosphate Glass Based on Aluminum Lactate“, *Chem. Mater.* 2003, 15, American Chemical Society, p. 2702 - 2710, **2003**
- [189] Safety Data Sheet “ethyl acetoacetate“, version 5.5, sigma-aldrich, updated **2018**
- [190] Safety Data Sheet “methyl acetate“, version 5.3, sigma-aldrich, updated **2016**
- [191] Safety Data Sheet “ethyl acetate“, version 6.4, sigma-aldrich, updated **2017**

- [192] Rosenfeldt S., Stöter M., Schlenk M., Martin T., Albuquerque R. Q., Förster S., Breu J., "In Depth Insights into the Key Steps of Delamination of Charged 2D Nanomaterials", *Langmuir* 32, p. 10582 - 10588, **2016**
- [193] Stöter M., Kunz D. A., Schmidt M., Hirsemann D., Kalo H., Putz B., Senker J., Breu J., „Nanoplatelets of Sodium Hectorite Showing Aspect Ratios of  $\approx 20\,000$  and Superior Purity“, *Langmuir* Bd. 29, Heft 4, p. 1280 - 1285, **2013**
- [194] Daab M., Rosenfeldt S., Kalo H., Stöter M., Bojer B., Siegel R., Förster S., Senker J., Breu J., „Two-Step Delamination of Highly Charged, Vermiculite-like Layered Silicates via Ordered Heterostructures“, *Langmuir* 33 (19), p. 4816 - 4822, **2017**
- [195] Hesse M., Meier H., Zeeh B., „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 7. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **2005**
- [196] Reichenbächer M., Popp J., „Strukturanalytik organischer und anorganischer Verbindungen: Ein Übungsbuch“, B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, **2007**
- [197] Hamley I. W., „Nanotechnologie mit weichen Materialien“, *Angewandte Chemie* 115 (15), p. 1730 - 1752, **2003**
- [198] Barr T. L., Seal S., "Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard", *Journal of Vacuum Science & Technology A* 13 (3), p. 1239, **1995**
- [199] Miller D. J., Biesinger M. C., McIntyre N. S., "Interactions of CO<sub>2</sub> and CO at fractional atmosphere pressures with iron and iron oxide surfaces: one possible mechanism for surface contamination?", *Surface and Interface Analysis* 33 (4), p. 299 - 305, **2002**
- [200] Piao H., McIntyre N. S., "Adventitious carbon growth on aluminium and gold–aluminium alloy surfaces", *Surface and Interface Analysis* 33 (7), p. 591 - 594, **2002**
- [201] Gaspar D. J., Evgueni Polikarpov, "OLED Fundamentals: Materials, Devices, and Processing of Organic Light-Emitting Diodes", CRC Press Boca Raton, **2015**
- [202] Brabec C., Scherf U., Dyakonov V., "Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies", 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA Weinheim, **2014**
- [203] Produktbeschreibung "EVOH Barrier Film – EVAL", Kuraray Co. Ltd., **2010**
- [204] Product Portfolio Europe "Extendo High Barrier Films - Packaging Solutions Worldwide", Taghleef Industries GmbH, **2018**

- [205] Skácelová D., Sládek P., Sťahel P., Pawera L., Haničinec M., Meichsner J., Černák M., „Properties of atmospheric pressure plasma oxidized layers on silicon wafers“, Open Chem. 13, p. 376 - 381, **2015**
- [206] Homola T, Matoušek J., Kormunda M., Wu L. Y., Černák M., „Plasma treatment of glass surfaces using diffuse coplanar surface barrier discharge in ambient air“, Plasma Chemistry and Plasma Processing 33 (5), p.881 - 894, **2013**
- [207] Bedienungsanleitung GDP-C, „GDP-C Teil1 - Hardware“, Brugger Feinmechanik GmbH, Stand **2004**
- [208] Lake M., „Oberflächentechnik in der Kunststoffverarbeitung - Vorbehandeln, Beschichten, Bedrucken, Funktionalisieren, Prüfen“, 2. aktualisierte Auflage, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, **2016**

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Hr. Prof. Dr. Stefan Spange und Hr. Dr. Bernd Grünler für die Überlassung dieser hochinteressanten Thematik, die wertvollen Anregungen in den zahlreichen Gesprächsrunden sowie das entgegengebrachte Vertrauen. Bei Fr. Prof. Dr. Brigitte Voit möchte ich mich recht herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Für die Betreuung der praktischen Arbeiten und die hilfreichen Anmerkungen danke ich Fr. Dr. Doreen Keil und Hr. Dr. René Kalio. Weiterhin bedanke ich mich bei sämtlichen Mitarbeitern von INNOVENT, die mich bei der Schichterzeugung unterstützt haben. Namentlich wären dabei Fr. Karin Morgenstern, Hr. Uwe Gitter und Fr. Marlies Günther hervorzuheben.

Zudem möchte ich mich für die Hilfe bei der Probenvorbereitung sowie die Durchführung der Analysen bei Hr. Dr. Sebastian Spange (Planetenmühle), Hr. Erik Herrmann (Partikelmessung), Hr. Oliver Beier (Plasmabehandlung), Fr. Carmen Marschner (UV/VIS-Spektroskop), Hr. Benjamin Scherer (Messung des Grauwertes), Hr. Dr. Andreas Pfuch (Ellipsometrie), Fr. Martina Goetjes (Schichtdickenmessung), Fr. Kathrin Höse (Haftfestigkeit), Hr. Ronny Köcher (AFM), Fr. Martina Schweder (REM) und Hr. Björn Kretschmar sowie Hr. Thomas Seemann (XPS) vom Bereich Oberflächentechnik bedanken. Für die hausinterne Bestimmung der WVTR danke ich Fr. Dr. Annett Hartmann und Fr. Nadin Brünner vom Bereich Analytik.

Bei den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Hr. Prof. Dr. Spange von der TU Chemnitz möchte ich mich für die angenehme Zusammenarbeit und die fachliche Unterstützung bedanken. Insbesondere danke ich in diesem Zusammenhang Hr. Matthias Birkner und Hr. Dr. Andreas Seifert. Diesen beiden gebührt ebenso Dank für die Untersuchungen mittels Festkörper-NMR.

Für die Bereitstellung des Schichtsilikates Hectorit in verschiedenen Formen bedanke ich mich bei der Arbeitsgruppe von Hr. Prof. Dr. Josef Brey von der Universität Bayreuth. Speziell bei Hr. Christoph Habel möchte ich mich zusätzlich für die Bestimmung der Permeationswerte OTR und WVTR sowie die der optischen Parameter Haze und Clarity bedanken.

Meinen Freunden und meiner Familie danke ich für ihre Geduld und die wertvolle Ablenkung jeglicher Art. Für ihr Verständnis sowie den Rückhalt während der letzten Jahre möchte ich besonders meiner Mutter Elke Hering und meiner Freundin Ancilla Plohmann danken. Dank gilt Ancilla auch dafür, dass Sie mir zwei derart wundervolle Kinder geschenkt hat, welche die Fertigstellung dieser Arbeit zwar verzögert, mein Leben dennoch unheimlich bereichert haben.

Ich widme diese Arbeit meinem viel zu früh verstorbenen Vater Frank Hering – in Stilem Gedenken.



## Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation „Herstellung von Barrierefolien durch Kombination von Atmosphärendruck-CVD- und Sol-Gel-Verfahren oder Zwillingspolymerisation zur Generierung von anorganisch-organischen Hybridbeschichtungen“ selbstständig angefertigt sowie keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Chemnitz, den .....

.....

Wolfgang Hering

# Lebenslauf

## Angaben zur Person

Name	Dipl.-Ing. Wolfgang Hering
Geburtsdatum	14.03.1984
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

## Schul- und Berufsbildung

ab 2015	Tätigkeit bei INNOVENT e.V. Jena Wissenschaftlicher Mitarbeiter Projektbearbeitung / Promotion
2017 - 2018	Tätigkeit an der TU Chemnitz Wissenschaftlicher Mitarbeiter Bearbeitung eines Forschungsprojektes / Promotion
2013 - 2014	Tätigkeit an der Hochschule Hof Wissenschaftlicher Mitarbeiter Bearbeitung eines Verbundprojektes
2006 - 2012	Studium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena Werkstoffwissenschaft / Materialwissenschaft Diplom-Ingenieur
2003 - 2006	Studium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena Chemie Wechsel des Studienganges
2000 - 2002	Besuch des staatlichen Gymnasiums „Am Anger“ Jena Abitur
1994 - 2000	Besuch des staatlichen Gymnasiums „Leuchtenburg“ Kahla Wohnortwechsel

## Publikationen, Poster, Vorträge

### paper / Beiträge

<i>Autoren</i>	<i>Titel</i>	<i>Zeitschrift</i>	<i>Jahr</i>
Keil D., Gerullis S., Gürtler R., Hering W., Homuth M., Kalio R., Marschner C.	Funktionelle Beschichtungen auf Basis der Sol-Gel-Technik	Tagungsband ThGOT (ISBN 978-3-00-046056-2)	2015
Tölke T., Keil D., Marschner C., Homuth M., Pfuch A., Matthes G., Hering W., Grünler B.	Sol-Gel-coatings – versatile possibilities for surface functionalization	Galvanotechnik (9, p. 1848 - 1854)	2015
Pfuch A., Schmidt J., Heft A., Beier O., Hering W., Grünler B.	Plasmabeschichtungen als ein Werkzeug im Technologiebaukasten für die Oberflächenfunktionalisierung	WOMag (10, 4 Seiten)	2015
Hering W., Keil D., Homuth M.	Kombination von Pyrosil®- und Sol-Gel-Technik zur Erzeugung von transparenten Barrierschichten auf Polymerfolien	Tagungsband ThGOT (ISBN 978-3-00-055614-2)	2017
Hering W., Keil D., Homuth M., Grünler B., Spange S.	Transparent barrier layers on polymer films by process combination	Conference Proceedings NANOCON (ISBN 978-80-87294-81-9)	2017
Achtel C., Härling S. M., Hering W., Westerhausen M., Heinze T.	Novel silane functionalized biopolymer as precursor for controlled gel formation	Macromolecular Rapid Communications (39, Issue 13)	2018
Hering W., Birkner M., Grünler B., Spange S.	Hybride Beschichtungen durch Kombination der Epoxid/Amin-Additionsreaktion mit der Zwillingspolymerisation	Tagungsband ThGOT (ISBN 978-3-00-058187-8)	2018
Hering W., Birkner M., Seifert A., Koecher R., Kretzschmar B. S. M., Marschner C., Gruenler B., Spange S.	Inorganic-organic hybrid material coatings by using multifunctional epoxides and twin polymerization	Thin Solid Films (669, p. 281 - 287)	2019

### Poster

<i>Autoren</i>	<i>Titel</i>	<i>Veranstaltung</i>	<i>Jahr</i>
Keil D., Beier O., Homuth M., Kalio R., Pfuch A., Hering W.	Novel surface technology for permanent anti-adhesive coatings for molding tools in plastics processing	APT (Advances in plastics technology)	2015
Hering W., Keil D., Homuth M., Grünler B., Spange S.	Transparent barrier layers on polymer films by process combination	NANOCON	2017
Hering W., Birkner M., Grünler B., Spange S.	Hybride Beschichtungen durch Zwillingspolymerisation in Kombination mit mehrfachfunktionalen Epoxiden	ThGOT	2018

## Vorträge

<i>Vortragender</i>	<i>Titel</i>	<i>Veranstaltung</i>	<i>Jahr</i>
Hering W.	Funktionelle Beschichtungen auf Basis der Sol-Gel-Technik	ThGOT	2015
Hering W.	Transparente Barrierschichten auf Folien mittels Verfahrenskombination	ThGOT	2017
Hering W.	Innovative Anwendungsfelder durch Kombination von CVD- und Sol-Gel-Technologie	Thüringer Werkstofftag	2017
Hering W.	Plasmaanwendungen im Bereich der Sol-Gel-Technik	ak-adp	2017
Hering W.	Bestimmung der Haftfestigkeit von Enthaftungsschichten durch Einbeziehung der Plasma-Technik	ThGOT	2018
Hering W.	Nutzung der CVD- und Sol-Gel-Technik zur Aktivierung und funktionalen Beschichtung von Formteilen	Forum Spritzgießen	2018